THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES_SCIENCES PHYSIQUES

par

BERTRAND DUPLANTIER

CONTRIBUTIONS A L'ETUDE DES CHAINES POLYMERES :

THEORIE LAGRANGIENNE TRICRITIQUE -

ENLACEMENTS ET CONTRAINTES TOPOLOGIQUES.

Soutenue le 28 Octobre 1982 devant la Commission d'Examen

P.G. DE GENNES	Président
J. DES CLOIZEAUX	Examinateurs
J.P. HANSEN	
J.C. LE GUILLOU	
V. POENARU	
G. TOULOUSE	

UNIV.
LIBRARY
1884

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES_SCIENCES PHYSIQUES

par

BERTRAND DUPLANTIER

CONTRIBUTIONS A L'ETUDE DES CHAINES POLYMERES :

THEORIE LAGRANGIENNE TRICRITIQUE -

ENLACEMENTS ET CONTRAINTES TOPOLOGIQUES.

Soutenue le 28 Octobre 1982 **devant la Commission d'Examen**

P.G. DE GENNES	**Président**
J. DES CLOIZEAUX	**Examinateurs**
J.P. HANSEN	
J.C. LE GUILLOU	
V. POENARU	
G. TOULOUSE	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543522_0026

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Service de Physique Théorique du CEN de Saclay. Je voudrais donc remercier en premier lieu Cyrano De Dominicis ainsi que Roger Balian de m'avoir accueilli dans ce service, où la qualité de l'environnement scientifique est une chance pour tout jeune physicien.

Jacques des Cloizeaux a été mon directeur de recherches et patron de thèse. Je le remercie de grand coeur de m'avoir fait mener à bien cette thèse tout en me laissant une grande liberté. Je souhaite que nous continuions longtemps à travailler ensemble.

Monsieur le Professeur Gérard Toulouse a depuis longtemps pris connaissance des travaux qui constituent cette thèse et je le remercie vivement de son attention toute scientifique.

Monsieur le Professeur Jean-Claude Le Guillou a relu cette thèse dans sa version initiale avec un grand soin. Je lui suis très reconnaissant de ses conseils ainsi que d'avoir accepté de faire partie du jury.

Monsieur le Professeur Pierre-Gilles de Gennes a bien voulu accepter d'être président du jury. Qu'il soit remercié de l'honneur accordé.

Messieurs les Professeurs Jean-Pierre Hansen et Valentin Poenaru ont accepté de participer au jury et je leur en suis reconnaissant.

J'ai une pensée très amicale pour tous les physiciens du SPh-T, ou d'ailleurs, que j'ai côtoyé pendant ces années de thèse, ainsi que pour les membres du secrétariat.

Je remercie particulièrement Madame Dany Bunel qui a assuré la frappe de cette thèse et des articles qui s'y trouvent, avec une grande compétence et beaucoup de gentillesse.

"... Elle était alors divisée en deux factions, l'une composée des vorticoses et l'autre des attractionnaires ..."

DIDEROT, Les Bijoux Indiscrets

I. THEORIE LAGRANGIENNE TRICRITIQUE DES CHAINES POLYMERES

II. ENLACEMENTS ET CONTRAINTES TOPOLOGIQUES

PREMIERE PARTIE

- I -

THEORIE LAGRANGIENNE TRICRITIQUE

DES CHAINES POLYMERES

PARTIE I

1 - INTRODUCTION

2 - MODELE CONTINU

Le point thêta

Grand ensemble de chaînes

Divergences logarithmiques

3 - LIEN AVEC LA THEORIE DES CHAMPS

Le point thêta, point tricritique

4 - LE GROUPE DE RENORMALISATION

5 - LES DIFFERENTS REGIMES DE CONCENTRATION

6 - CHAINES ISOLEES PRES DU POINT TRICRITIQUE

6.1. Pression osmotique et rayon moyen : les lois d'échelle

6.2. Energie et chaleur spécifique

7 - SOLUTIONS SEMI-DILUEES TRICRITIQUES

8 - CONCLUSION

1. INTRODUCTION

L'étude des propriétés des polymères constitue un sujet auquel ont contribué un grand nombre de physiciens. Aussi n'est-ce pas le lieu ici de rappeler l'ensemble des travaux effectués, tant expérimentaux que théoriques. La meilleure référence à cet égard est sans doute constituée par les livres de P.Flory [1], Yamakawa [2], et par celui, plus récent, de P.G. de Gennes [3]. Un livre est également préparé par J. des Cloizeaux et G. Jannink.

Nous allons plutôt décrire ici le point de vue théorique qui est celui de la mécanique statistique. Nous oublierons donc complètement toute structure microchimique des chaînes, et nous n'étudierons que les propriétés physiques d'un système de longues chaînes en interaction. Ces propriétés ne dépendent pas de la nature chimique réelle des objets : elles ont un caractère *universel*.

L'idée de l'existence des propriétés physiques universelles des longues chaînes polymères en solution n'a émergé que lentement. Pour des polymères en bon solvant, W. Kuhn [4] découvrit l'existence d'un "indice critique", aujourd'hui appelé indice ν. Cet indice caractérise la loi de variation du rayon statistique moyen R d'une chaîne en bon solvant en fonction de son nombre de maillons N :

$$R \sim N^{\nu} \tag{1.1}$$

Kuhn donna la valeur universelle 0,61 pour cet exposant ν, à d=3 dimensions. La valeur donnée par les théories actuelles n'en diffère que très peu [4]

$$\nu = 0{,}5880 \pm 0{,}0015$$

La nature purement physique, et non chimique, du problème des chaînes en bon solvant, ou avec "volume exclu", fut fort bien comprise par P. Flory [3]. La forme de ces chaînes est arbitraire, mais soumise à une contrainte qui réduit, de manière absolument non triviale, l'espace des phases statistiquement accessible : les chaînes ne peuvent jamais se recouper. Pour de très longues chaînes, cette condition a un effet cumulatif très important et conduit à la valeur de $\nu = 0{,}589$ (à 3 dimensions), nombre pur universel. Sans cette condition de non recoupement, l'on aurait naturellement pour ν la valeur brownienne $\nu = 1/2$. (En réalité, le "volume exclu" résulte d'un ensemble de phénomènes complexes au sein de la solution de chaînes polymères. En bon solvant, les monomères

constituant une chaîne sont attirés, par des forces de Van der Waals, par les molécules du solvant plus que par les autres monomères. Il en résulte une interaction effective répulsive entre monomères, qui donne cet effet de "volume exclu"). Par un argument approché, et qui est apparu plus tard être sans fondement [5], P. Flory a donné pour l'exposant ν la formule analytique approchée [3]

$$\nu = \frac{3}{d+2}, \tag{1.2}$$

où d est la dimension de l'espace dans lequel est immergée la chaîne polymère.

Afin d'éliminer toute structure physico-chimique sous-jacente, il fallait alors disposer de modèles mathématiques bien définis. Une première voie fut ouverte par les simulations numériques sur réseaux discrets [6]. Les chaînes avec volume exclu sont représentées par des marches aléatoires sans recoupement dessinées sur le réseau. A partir d'énumérations exactes pour des chaînes courtes, des techniques sophistiquées d'extrapolation permettent d'obtenir les résultats pour de longues chaînes. Une autre méthode numérique est celle de Monte-Carlo, où l'espace des phases accessible est exploré du hasard [7]. Les simulations numériques ont permis d'affirmer l'existence d'indices critiques universels caractérisant les chaînes polymères, tels que l'indice ν cité plus haut. Incidemment, il faut remarquer que la même approche sur réseau a été utilisée par les mathématiciens pour étudier la statistique des chaînes sans recoupement (Hammersley [8]). Jusqu'à présent, les seuls résultats mathématiques rigoureux [8] ont consisté à établir l'existence de certaines limites asymptotiques. Malgré des efforts de plusieurs mathématiciens [9], rien n'a été prouvé rigoureusement quant à l'existence d'indices critiques, ni, a fortiori, quant à leur valeur numérique. Les résultats quantitatifs ont été obtenus par des méthodes issues de la physique.

Un progrès supplémentaire dans la compréhension de la statistique des chaînes polymères fut l'introduction de modèles et de méthodes analytiques. L'utilisation des développements en puissance de l'interaction remonte à la thèse de Fixman [10] et cette méthode est reprise en grand détail dans le livre de Yamakawa [2]. Un progrès considérable fut fait lorsque S.F. Edwards introduisit un modèle lagrangien *continu* de chaînes en interaction locale [11]. L'interaction est donnée par une distribution de Dirac à deux points qui supprime statistiquement les points doubles des chaînes. Edwards put appliquer

à ce modèle les techniques d'intégrales fonctionnelles, de développement en diagrammes de Feynman, issues de l'étude du problème à N-corps. Ce modèle continu élégant se prête a priori à des calculs systématiques, comme nous le verrons plus loin.

Cependant, l'essentiel du problème restait entier : le modèle d'Edwards contenait probablement toute la physique du problème des chaînes polymères en interaction, mais on ne savait pas pour ce modèle évaluer exactement ou approximativement des objets mathématiques essentiels tels que les fonctions de partition. Il apparaît en effet que, pour de très longues chaînes, les développements de perturbation à la Fixman ne sont pas valables. Le paramètre de développement est en $g\,N^{1/2}$ où g est la constante de couplage de l'interaction et où N est le nombre de maillons. Ce paramètre croît donc avec la taille des chaînes et devient arbitrairement grand. C'est là le problème essentiel de la théorie statistique des chaînes polymères. D'autres méthodes, telles que la méthode du champ "self-consistent" d'Edwards [12] sont insatisfaisantes. Cette dernière méthode redonne d'ailleurs la valeur (1.2) obtenue par Flory pour ν, par une méthode elle aussi non cohérente.

Résumons la situation. La physique des chaînes polymères avait été considérablement abstraite. On savait qu'elle peut être ramenée au problème de la statistique de chaînes, ou courbes à une dimension, plongées dans un espace à d dimensions. Les points de ces chaînes interagissent localement. On disposait de bons modèles théoriques. Les modèles sur réseau, simples, permettaient des calculs numériques, qui indiquaient empiriquement l'existence de comportement universels, caractérisés en particulier par des indices critiques. Les modèles continus analytiques, relativement compliqués, semblaient résister aux méthodes d'approximation usuelles.

Des progrès majeurs dans la compréhension de la mécanique statistique des chaînes polymères commencèrent alors en 1972, à la suite des travaux effectués à propos des phénomènes critiques. Des progrès spectaculaires y furent réalisés, grâce à l'introduction des concepts d'universalité, de loi d'échelle et de renormalisation [13,14,15]. En particulier, K.G. Wilson [14] découvrit l'universalité de la représentation des phénomènes critiques par une théorie de spins en interaction et introduisit le fameux développement en $\varepsilon=4-d$, où d est la dimension d'espace, $3 \leq d \leq 4$. Ces travaux ouvrirent la voie, en particulier, à l'introduction de la théorie des champs et des méthodes de groupe

de renormalisation [15,16] qui permirent une étude approfondie des phénomènes critiques. P.G. de Gennes [17] remarqua alors que le problème de la chaîne polymère avec volume exclu pouvait être décrit mathématiquement comme un cas particulier de phénomène critique : la statistique de cette chaîne est équivalente, en un certain sens, à celle d'un ensemble de spins à n composantes, en interaction, dans la limite n=0. A partir des résultats de Wilson [14] pour les systèmes de spins à n composantes, P.G. de Gennes trouvait alors, par exemple, la valeur approchée de ν, $\nu(n=0) \simeq 0{,}59$. J. des Cloizeaux [18] étendit ensuite l'analogie avec les systèmes magnétiques. Il montra que les *ensembles* de chaînes étaient analogues à un système magnétique, dans un champ magnétique extérieur h, h^2 étant la fugacité associée au nombre variable de chaînes. Il est à remarquer que cette correspondance fut établie à partir du modèle continu d'Edwards [11]. Celui-ci était transformé en un modèle de théorie des champs, avec interaction en $[\sum_j (\varphi^j)^2]^2$, φ^j étant un champ à n composantes j=1,...,n. Là encore, la limite $n \to 0$ redonnait la théorie des polymères continus d'Edwards.

Cette correspondance permet l'application aux polymères en solution des méthodes de théorie des champs et des concepts de lois d'échelle. Beaucoup de travaux y furent consacrés, et nous renvoyons le lecteur à l'abondante bibliographie relative à ce sujet [3].

Parmi ces travaux, nous allons maintenant considérer ceux qui abordèrent un sujet plus particulier, celui du *point thêta*, sur lequel porte la première partie de notre thèse.

Le point thêta

La notion de point thêta remonte à Flory [1]. Comme nous l'avons déjà dit, l'effet de volume exclu résulte de la solvatation préférentielle des monomères par les molécules du solvant. Lorsque la température décroît, cette solvatation préférentielle décroît également et il arrive un point d'équilibre où les interactions attractives monomères-solvant compensent tout juste les interactions, en général attractives, monomère-monomère. A cette température dite θ, les interactions ont un effet global nul et le deuxième coefficient du développement du viriel de la pression osmotique s'annule. Le point θ est donc l'exact analogue du point d'inversion de Boyle d'un gaz réel. Au point

de Boyle, le second coefficient du viriel du gaz s'annule et le gaz devient un quasi gaz parfait. De même, au point thêta, les chaînes polymères sont quasi idéales. Leurs configurations sont proches de celles de chaînes libres représentées par des courbes aléatoires sans contraintes. En conséquence, le rayon moyen statistique $\mathbb{R}$ d'une chaîne est donné par une loi de marche aléatoire brownienne. Quelle que soit la dimension d'espace, la distance carrée moyenne parcourue est proportionnelle au nombre de pas, soit

$$\mathbb{R} \sim N^{1/2}, \tag{1.3}$$

où N est le nombre de maillons de la chaîne. Cette idée simple mais ingénieuse de Flory a fait l'objet de vérifications expérimentales multiples [1] . Dans les systèmes de polymères réels immergés dans un solvant, on observe effectivement un domaine θ de température où les chaînes ont leur dimension brownienne (1.3). Les chaînes sont alors moins gonflées que lorsqu'il y a volume exclu en bon solvant (voir l'équation (1.1)). Le régime thêta est également appelé régime de mauvais solvant. Lorsque la température décroît en-dessous de θ, les interactions attractives dominent. Les chaînes, si elles sont isolées dans le solvant, s'effondrent sur elles-mêmes, et l'on a approximativement $\mathbb{R} \sim N^{1/3}$ [1]. Pour des chaînes en solution, apparaît corrélativement une transition de démixtion[1].

Comme nous l'avons dit, un système de longues chaînes polymères avec volume exclu est équivalent mathématiquement (en un certain sens) à un système magnétique près d'un point critique. P.G. de Gennes découvrit une seconde analogie [19], entre les longues chaînes polymères près du point thêta et un système magnétique près d'un point *tricritique*. La notion de point tricritique fut considérée d'abord par Landau dès 1937 [20]. Le terme tricritique lui-même, ainsi que sa signification physique n'apparurent qu'en 1970 et dont dus à R.B. Griffiths [21]. Un point tricritique est le point de rencontre de trois lignes critiques. Il sépare également une ligne de points critiques d'une ligne de points de transition du premier ordre. P.G. de Gennes considéra le modèle magnétique du type Landau-Ginzburg-Wilson qui décrit un point tricritique et il montra que la limite $n \to 0$ du nombre de composantes n du champ fournit un modèle du point thêta des chaînes polymères [19]. A partir de cette remarque, plusieurs travaux furent effectués sur les propriétés tricritiques des très longues chaînes polymères au point thêta. On sait d'une manière générale en mécanique statistique que le comportement d'un système près d'un point tricritique est un comportement de champ moyen modifié par des facteurs logarithmiques.

On pouvait donc s'attendre à ce que des facteurs logarithmiques faibles mais non triviaux corrigent les théories de champ moyen du type Flory-Huggins [1] pour les solutions thêta. M.J. Stephen [22] détermina ainsi l'expression du rayon carré moyen d'une chaîne près du point thêta. M.Daoud et G. Jannink [23] prédirent ensuite, pour des polymères en solution, l'existence d'un domaine tricritique dans le plan concentration-température, mais ils ne précisèrent pas quelles étaient les lois tricritiques associées. Quelques considérations de renormalisation tricritique apparurent également dans les travaux de Khohlov [24] et Y.Oono et T. Oyama [25]. M.A. Moore [26] étudia aussi ce problème. Il conjectura l'existence d'une singularité logarithmique dans la chaleur spécifique d'une longue chaîne isolée au point thêta. P.G. de Gennes enfin, revint sur cette question en 1978 [27]. A l'aide d'un modèle phénoménologique de renormalisation tricritique, et en utilisant des résultats extérieurs de groupe de renormalisation, il put prédire la valeur de l'exposant logarithmique de la chaleur spécifique.

Cependant, les résultats obtenus ne peuvent être considérés comme suffisants. Seules quelques quantités étaient calculées [22,25]. Mis à part le travail de M.J. Stephen [22], les démonstrations données étaient plus heuristiques que rigoureuses, certaines conclusions étant erronnées [26]. La raison en était un usage insuffisant des méthodes de renormalisation. C'est pourquoi la première partie de cette thèse est consacrée à une étude systématique du point thêta tricritique et de la renormalisation près d'un point tricritique. Comme nous le montrerons plus loin, nous avons pu déterminer analytiquement l'ensemble des lois logarithmiques tricritiques gouvernant les chaînes polymères en solution près du point thêta. L'ensemble des résultats que nous avons obtenus et qui constituent la première partie de cette thèse se trouvent dans les quatre articles reproduits plus loin :

1 - Chaînes polymères et champ à zéro composante.
2 - O(n)-field theory with n continuous as a model for equilibrium polymerization.
3 - Tricritical properties of polymer chains in a poor solvent.
4 - Lagrangian tricritical theory of polymer chain solutions near the θ point.

Cependant, les deux premiers sont plutôt des articles techniques qui illustrent les méthodes générales employées, et qui relient la théorie des polymères et la théorie des champs. Les deux derniers sont directement dédiés à l'étude du point θ.

Dans ces articles, démonstrations spécialisées et résultats sont intimement mêlés. Il nous a donc semblé souhaitable de les reprendre ici dans une assez longue introduction. Nous y décrivons la nature du problème, les principales étapes de notre étude et nous y résumons nos résultats originaux, qui constituent la première partie de notre thèse.

En partie 2 de cette introduction, nous donnons la généralisation du modèle continu d'Edwards destinée à décrire le voisinage du point théta. Nous discutons la signification de ce modèle. Le point théta y est alors défini. Nous expliquons directement en termes de chaînes polymères l'origine des divergences tricritiques logarithmiques.

En 3 nous établissons la relation du modèle continu avec la théorie des champs. Le point théta est alors identifié comme un point tricritique au sens de la mécanique statistique.

Dans la partie 4, la méthode du groupe de renormalisation au voisinage d'un point tricritique est décrite brièvement pour la théorie des champs.

En 5, nous revenons au système physique des chaînes polymères, pour lesquelles sont définis les différents régimes de concentration.

La partie 6 rassemble les lois d'échelle tricritiques caractérisant une chaîne isolée près du point théta.

En 7 sont décrites les propriétés tricritiques des solutions semi-diluées.

L'appendice A expose le formalisme de perturbation pour les chaînes polymères et les développements en diagrammes, et contient les démonstrations de certains résultats utilisés dans le texte. L'appendice B décrit une approche de renormalisation directe, alternative à la renormalisation en théorie des champs. Toutes ces parties sont un résumé de nos résultats, qui se trouvent dans les quatre articles qui sont ensuite reproduits.

2. MODELE CONTINU

Considérons une chaîne polymère plongée dans l'espace $\mathbb{R}^d$ à d dimensions. Sa configuration est donnée par une fonction continue

$$\vec{r}(s) \quad , \quad 0 \leq s \leq S \tag{2.1}$$

où s est un paramètre. Considérons alors l'action décrivant une courbe brownienne [11,28]

$$A_0\{r\} = \frac{1}{2} \int_0^S \left(\frac{d\vec{r}}{ds}\right)^2 ds \ , \tag{2.2}$$

avec un poids $\mathcal{P}_0\{r\} = \exp(-A_0\{r\})$. Ce choix du poids de probabilité, qui est écrit sans constante dimensionnée, fixe la dimension de s et S égale à celle d'une *aire* [28]. Par exemple la distance carrée bout à bout de la chaîne brownienne est donnée par

$$R^2 = \langle [\vec{r}(S) - \vec{r}(0)]^2 \rangle_0 \equiv \frac{\int d\{r\}\ \mathcal{P}_0\{r\} \left(\vec{r}(S) - \vec{r}(0)\right)^2}{\int d\{r\}\ \mathcal{P}_0\{r\}} \ , \tag{2.3}$$

et vaut exactement d'après (2.2)† :

$$\langle [\vec{r}(S) - \vec{r}(0)]^2 \rangle_0 = dS \tag{2.4}$$

S est appelée *aire brownienne*. Il est clair que (2.4) est la seule grandeur physique caractérisant une chaîne brownienne. Celle-ci n'a pas d'échelle interne de longueur, puisqu'elle est décrite par la limite mathématique d'un processus de Wiener [29]. (Pour une chaîne constituée de N maillons de

---

† On pose $R^2 = \left\langle \left(\int_0^S d\vec{r} \right)^2 \right\rangle_0$

$$= \left. \frac{-(\vec{\nabla}_k)^2 \int d\{r\}\ \mathcal{P}_0\{r\} \exp \int_0^S i\vec{k} \cdot \frac{d\vec{r}}{ds}\, ds}{\int d\{r\}\ \mathcal{P}_0\{r\}} \right|_{k=0}$$

$$= -(\vec{\nabla}_k)^2 \exp\left(-k^2 S/2\right)\Big|_{k=0} = dS$$

longueur ℓ, on aurait $\langle(\vec{r}_N-\vec{r}_o)^2\rangle = dN\ell^2$ et la longueur totale L serait $L = N\ell$. Le modèle continu correspond à la limite $N\to\infty$, $\ell\to 0$ avec $S = N\ell^2$ fixé. La longueur $L = S/\ell$ tend donc vers l'infini). Que le paramètre "extensif" S décrivant une chaîne brownienne soit homogène à une aire est à mettre en relation avec la dimension de Hausdorff D [30] (ou "fractale") de la courbe. Pour une courbe brownienne : D=2. Remarquons enfin que le poids (2.2) est construit formellement à partir de la dérivée $\frac{d\vec{r}}{ds}$. La définition de celle-ci pour un mouvement brownien est subtile[29]. On aurait plutôt l'impression que $\left\|\frac{d\vec{r}}{ds}\right\|$ est grand, voireinfini. Le poids d'un chemin brownien est alors formellement nul. Cependant les courbes continues non dérivables sont "infiniment plus nombreuses" que les courbes rectifiables. Elles dominent donc l'intégrable fonctionnelle. Le rôle du poids (2.2) est alors de sélectionner dans cette intégrale les courbes browniennes de rayon carré (2.4) non infini. Considérons maintenant une chaîne polymère en interaction. Cette interaction est décrite par l'action

$$\mathcal{A}_I\{\vec{r}\} = \sum_{p=2}^{\infty} w_p \prod_{i=1}^{p} \int_0^S ds_i \prod_{i=1}^{p-1} \delta\left(\vec{r}(s_i)-\vec{r}(s_{i+1})\right) \quad , \qquad (2.5)$$

qui s'ajoute à $\mathcal{A}_o$ (2.2). Cette action généralise celle du modèle d'Edwards [11], qui ne contient que le terme p=2. Dans ce modèle (2.5), le terme d'ordre p correspond à une interaction locale à p points le long de la chaîne (Fig.1). Calculons alors par analyse dimensionnelle le poids effectif de ces interactions pour une longue chaîne (S grand). Rendons les différentes quantités sans dimensions en posant :

$$s_i = S x_i$$
$$\vec{r}(s_i) = S^{1/2}\,\vec{\rho}(x_i) \quad .$$

Dans ce cas, le $p^{ième}$ terme $\mathcal{A}_I^{(p)}$ de $\mathcal{A}_I$ s'écrit par analyse dimensionnelle :

$$\mathcal{A}_I^{(p)} = w_p\, S^{\frac{1}{2}[d-p(d-2)]} \prod_{i=1}^{p} \int_0^1 dx_i \prod_{i=1}^{p-1} \delta\left(\vec{\rho}(x_i)-\vec{\rho}(x_{i+1})\right). \qquad (2.6)$$

Pour $d<2$, l'effet de l'interaction *croît* avec l'ordre. Le cas d=2 est particulier : toutes les interactions ont un effet proportionnel à S. Pour $d>2$, l'effet de l'interaction décroît avec son ordre p. Dans ce cas, pour

$$p \le \frac{d}{d-2} \quad , \qquad (2.7)$$

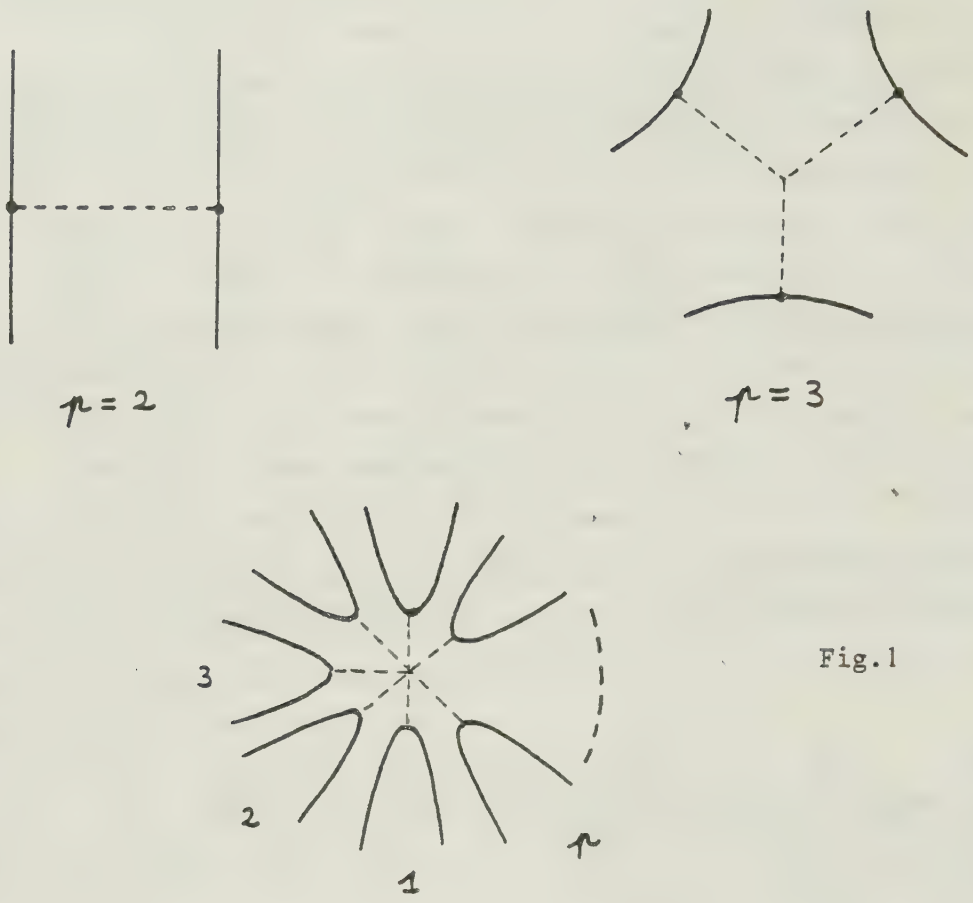


Fig.1

les interactions $\mathcal{A}_I^{(p)}$ sont proportionnelles à une puissance positive ou nulle de S. Elles sont donc dominantes dans la limite de longues chaînes. Il est intéressant de noter que l'analyse heuristique que nous présentons en équation (2.6) coincide avec des résultats ou des conjectures connus en mathématiques. Le mathématicien S.J. Taylor [31] a étudié en 1966 les trajectoires browniennes dans $\mathbb{R}$ et $\mathbb{R}^2$ et leurs points multiples. Ces trajectoires sont de dimensions de Hausdorff D=2. Taylor a étudié la dimension D_p de l'ensemble des points multiples d'ordre p et a trouvé pour celle-ci $D_p = \max\{0, d-p(d-2)\}$, où d est la dimension de l'espace. Nous remarquons immédiatement que cette dimension D_p intervient précisément dans l'équation (2.6) donnant l'ordre de $\mathcal{A}_I^{(p)}$. Le cas où l'ensemble des points multiples d'ordre p est de dimension non nulle $D_p > 0$ correspond exactement au cas où l'interaction à p points $\mathcal{A}_I^{(p)}$ conduit à des divergences "infrarouges" dans la limite de chaînes infinies $S \to \infty$. Remarquons que Taylor a prouvé son résultat pour des dimensions d'espace d=1,2 et qu'il l'a seulement conjecturé pour toutes les valeurs de la dimension d et de l'ordre p.

Revenons à la condition (2.7) et remarquons que pour $d > 4$, cette condition devient $p \leq 1$, ce qui signifie que toutes les interactions (2.5) sont négligeables

asymptotiquement. Les chaînes sont donc browniennes au-delà de d=4 dimensions. Ce fait est bien connu des mathématiciens. Les points doubles, et a fortiori les points multiples, d'un chemin brownien n'existent pas, en probabilité, au-delà de quatre dimensions. Ceci est à mettre en relation avec l'absence, bien connue désormais en physique théorique, de transitions de phase au-delà de quatre dimensions. Tous ces faits ont été récemment redécouverts par les spécialistes de physique mathématique. Ils ont utilisé la représentation de la théorie des champs φ_d^4 en termes de chemins browniens, pour prouver l'équivalence de celle-ci et d'une théorie des champs gaussienne au-delà de d=4 dimensions [32]. Pour $2 < d < 4$, nous sommes donc amenés à considérer les deux interactions

$$A_I^{(2)} \doteq w_2 \, S^{2-d/2} \tag{2.8a}$$

$$A_I^{(3)} \doteq w_3 \, S^{3-d} \, . \tag{2.8b}$$

L'interaction à deux points est dominante au voisinage de quatre dimensions et *marginale* à d=4. Cela est le fondement même de l'application des idées de Wilson [14] (développement en ε=4-d) à la statistique des polymères en bon solvant [17,18]. A trois dimensions, l'interaction à trois points est *marginale* et l'on doit s'attendre à ce qu'elle modifie par des logarithmes le comportement. Ces logarithmes sont masqués en général par l'interaction à deux points. Mais si l'interaction (effective) à deux points est nulle, les déviations logarithmiques apparaissent.

Au voisinage de d=3 dimensions, nous sommes donc amenés à considérer le modèle continu suivant[†] :

$$A\{r\} = \frac{1}{2}\int_0^S \left(\frac{d\vec{r}}{ds}\right)^2 ds + g_0/4! \int_0^S ds \int_0^S ds' \, \delta(\vec{r}(s) - \vec{r}(s')) + \frac{w}{6!} \int_0^S ds \int_0^S ds' \int_0^S ds'' \, \delta(\vec{r}(s) - \vec{r}(s')) \, \delta(\vec{r}(s') - \vec{r}(s'')) \, . \tag{2.9}$$

En réalité, il faut aussi introduire une *aire minimale* s_o entre deux points d'interaction le long d'une même chaîne. Cette aire fournit le cut-off "ultraviolet" et régularise le développement de perturbation.

[†] Les facteurs de symétrie $\frac{1}{4!}$, $\frac{1}{6!}$, usuels en théorie des champs, sont introduits ici plutôt que les facteurs $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{6}$, plus naturels en théorie des polymères.

Le poids de probabilité d'une configuration {r} est donné par

$$P\{r\} = \exp\left(-\mathcal{A}\{r\}\right) \quad . \tag{2.10}$$

La dimension des constantes de couplage est, pour d=3 (voir (2.8a,b)) :

$$[g_o] = S^{\frac{d}{2}-2} = S^{-1/2}, \quad [w] = S^{d-3} = 1 \quad . \tag{2.11}$$

Pour $g_o > 0$, et dans la limite du terme (2.8a) $\mathcal{A}_I^{(2)} \sim g_o S^{1/2} \to \infty$, le terme (2.8b) $\mathcal{A}_I^{(3)}$ est négligeable, et le modèle décrit le comportement en bon solvant d'une chaîne polymère avec volume exclu. Le modèle équivalent en théorie des champs, avec interaction en $g_o(\varphi^2)^2$, (paragraphe 3) décrit un phénomène critique [17]. Pour $g_o < 0$ et $g_o S^{1/2} \to -\infty$, il va y avoir un effondrement de la chaîne polymère, phénomène intéressant que nous ne considérerons pas ici. Il existe enfin un voisinage de $g_o \approx 0$, avec $|g_o| S^{1/2} \ll 1$, tels que les effets marginaux logarithmiques du second terme (2.8b) de (2.9) soient dominants (avec $w > 0$). Ce cas va constituer la description théorique du point thêta des chaînes polymères en solution[†]. Comme nous le verrons plus loin, le modèle continu (2.9), avec les valeurs des paramètres que nous venons de décrire, est en relation avec un modèle de point tricritique en théorie des champs.

Remarques :

(1) Bien sûr, d'autres modèles peuvent être choisis. On pourrait considérer un modèle continu avec une unique interaction à deux points dépendant de la distance, répulsive à très courte distance, attractive au-delà. Ce modèle devrait être équivalent à notre modèle phénoménologique à deux interactions locales, l'une attractive, l'autre répulsive. On peut également envisager des modèles sur réseau avec interactions non locales. Ces modèles ont la faveur des spécialistes du calcul numérique [33]. Le modèle continu (2.9) à deux paramètres "phénoménologiques" g_o et w a l'avantage de permettre des calculs explicites. Dans la limite asymptotique de très longues chaînes, on s'attend à ce que les résultats soient universels et indépendants du modèle. L'équivalence asymptotique des modèles sur réseaux et des modèles continus n'a cependant pas été rigoureusement démontrée.

[†] En réalité, il existe un déplacement du point thêta $g_o = 0$ vers une valeur $g_o = g_{ot} < 0$. Les effets attractifs ($g_{ot} < 0$) et répulsifs ($w > 0$) se compensent en une interaction effective à deux chaînes nulle [3] .

(2) L'écriture (2.9) est seulement formelle. Les distributions δ sont à considérer comme limites de fonctions régularisées. $\mathcal{A}_I$ elle-même est une distribution qui est exponentiée. Un théorème d'existence de la mesure de probabilité $\frac{d\{r\}\exp(-\mathcal{A}_o\{r\}-\mathcal{A}_I\{r\})}{\int d\{r\}\exp(-\mathcal{A}_o\{r\}-\mathcal{A}_I\{r\})}$ a été prouvé récemment par M.J.Westwater [34], pour le modèle d'Edwards d'interaction à deux points (w=0). Ce problème est naturellement relié à celui de la super-renormalisation (ultra-violette) de la théorie des champs φ^4_d à 3 dimensions. L'existence du poids de probabilité du modèle (2.9) avec interactions à 2 et 3 points, à d=3, (cas juste renormalisable) reste à prouver rigoureusement.

(3) Montrons que la simple considération du modèle continu d'Edwards peut conduire, par un argument heuristique, au résultat de Flory pour l'exposant ν. Lorsque la chaîne est à volume exclu, son rayon carré moyen $R^2 \equiv d^eS$ se comporte en $S^{2\nu}$, où S représente l'aire brownienne *extensive* sous jacente. Imaginons un paramètre s_e qui décrive l'abscisse le long de la chaîne *critique* avec volume exclu avec $0 \leq s_e \leq {}^eS$. Le paramètre extensif est donc $s_e^{1/2\nu}$. Réécrivons l'action d'Edwards avec ce paramètre extensif :

$$A = \int_0^{S_e} \left(\frac{d\vec{r}}{ds_e^{1/2\nu}}\right)^2 ds_e^{1/2\nu} + \int_0^{S_e} ds_e^{1/2\nu} \int_0^{S_e} ds_e'^{1/2\nu}\, \delta\left(\vec{r}(s_e) - \vec{r}(s_e')\right).$$

Comme l'on a considéré les aires d'échelle s_e qui fournissent l'échelle physique de longueur de la chaîne critique, l'on ne doit plus avoir de paramètre dimensionné reliant la partie brownienne à la partie d'interaction. Elles ont donc la même dimension en unités d'aire, soit

$$2\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2\nu}\right) + \frac{1}{2\nu} = 2\frac{1}{2\nu} - \frac{d}{2},$$

c'est-à-dire $\nu = \frac{3}{d+2}$, résultat de Flory. Le même argument appliqué à l'interaction à trois corps, comparée à l'action brownienne (2.2), fournirait un autre indice ("tricritique")

$$\nu_t = \frac{2}{d+1} \leqslant \nu .$$

Ces indices coincident à d=1, plutôt que d=2 comme attendu. Il est connu que l'argument de Flory n'est pas cohérent [5]. La signification à donner à ce qui précède n'est pas claire. On sent bien qu'il existe une relation profonde entre la dimension de Hausdorff de la chaîne gonflée $D = \frac{1}{\nu(d)}$ et la dimension d de l'espace de plongement. Des questions apparentées ont été considérées en

mathématiques [35]. Une solution géométrique à ce problème, si elle existait, devrait permettre une compréhension beaucoup plus profonde de la nature d'un objet critique, dont la chaîne polymère constitue un exemple particulièrement simple. Nous allons maintenant définir la notion de point thêta, auquel toute la suite de cette première partie va être consacrée.

Le point thêta

Considérons une solution de chaînes polymères continues, régies par le poids de probabilité (2.10), généralisé à un nombre quelconque de chaînes. Soient S l'aire brownienne commune à toutes ces chaînes (ensemble monodisperse), $\mathbb{C}$ le nombre de chaînes par unité de volume, et s_o l'aire minimale. Le développement du viriel de la pression osmotique Π est nécessairement de la forme :

$$\Pi\beta = \mathbb{C} + \frac{1}{2} A(S, g_o, w, s_o)\, \mathbb{C}^2 + \cdots , \qquad (2.12)$$

(où $\beta = 1/kT$). Le coefficient A est homogène à un volume. Le point thêta, dans l'espace des variables (S, g_o, w), est le point (∞, g_{ot}, w) où le *second coefficient du viriel de chaînes infinies s'annule* :

$$A(\infty, g_{ot}, w, s_o) = 0 \quad . \qquad (2.13)$$

Cela définit g_{ot} comme fonction de w et s_o. Pour des raisons de dimension (voir (2.11)), g_{ot} est nécessairement de la forme :

$$g_{ot} = s_o^{-1/2} f_2(w) , \qquad (2.14)$$

où $f_2(w)$ peut être calculé perturbativement (voir plus loin). Nous avons considéré ici un modèle continu abstrait, où il n'y a pas de température. Expérimentalement, le second coefficient du viriel A d'une solution est une fonction quasi linéaire de la température au voisinage du point thêta [1,36]. On peut donc établir une correspondance phénoménologique entre la situation expérimentale et notre modèle, en posant :

$$(g_o - g_{ot})\, s_o^{1/2} \quad \propto \quad \frac{T - \theta}{\theta} \quad . \qquad (2.15)$$

Une autre définition possible du point thêta concerne le rayon carré moyen d'une chaîne. Le point thêta de Flory y est défini comme le point de compensation où une chaîne polymère prend sa taille brownienne. Cette définition coincide avec la définition (2.13) dans la limite de chaînes infinies

et doit être formulée comme $\lim_{S\to\infty} R^2/dS$ = constante finie. Nous verrons que cette limite finie n'est pas égale à 1 mais dépend du paramètre w.

Grand ensemble de chaînes

Nous allons maintenant décrire brièvement le formalisme nécessaire au calcul de la pression osmotique et de son développement du viriel. Considérons $\mathcal{M}$ chaînes, et soit

$$\mathcal{Z}(S_1,\dots,S_{\mathcal{M}}) = \int d\{r\}\ \exp\left(-\mathcal{A}\{r\}\right) \tag{2.16}$$

la fonction de partition de ces $\mathcal{M}$ chaînes en interaction, d'aires browniennes $S_1,\dots, S_{\mathcal{M}}$. On a posé $\{r\} \equiv \{r_1,\dots,r_{\mathcal{M}}\}$. Soit

$$\mathcal{Z}_0(S) = \int d\{r\}\ \exp\left(-\mathcal{A}_0\{r\}\right)$$

la fonction de partition d'une chaîne brownienne sans interactions. Toutes ces fonctions de partition sont infinies (ce sont celles de systèmes à nombre infini de degrés de liberté). Il faut alors considérer la fonction de partition régularisée

$$^{+}\mathcal{Z}(S_1,\dots,S_{\mathcal{M}}) = \frac{\mathcal{Z}(S_1,\dots,S_{\mathcal{M}})}{\mathcal{Z}_0(S_1)\cdots\mathcal{Z}_0(S_{\mathcal{M}})}\, V^{\mathcal{M}} , \tag{2.17}$$

où V est le volume. En utilisant l'expression explicite de l'action (2.9), on peut calculer le développement de perturbation en puissances de g_o et w de ces fonctions de partition (M. Fixman 1955 [10], H. Yamakawa [2], J. des Cloizeaux [28]). Ce développement conduit de manière naturelle à introduire des diagrammes de chaînes polymères. Nous n'aurons pas besoin ici de préciser les règles de calcul de ces diagrammes, qui peuvent être trouvées en Appendice A.

Considérons alors un ensemble grand canonique de chaînes, que nous prenons toutes d'aire S pour simplifier. Le nombre moyen de chaînes est fixé par une fugacité f et la grande fonction de partition s'écrit alors :

$$\mathcal{Q}^S(f) = \sum_{\mathcal{M}=0}^{\infty} \frac{f^{\mathcal{M}}}{\mathcal{M}!}\, {}^{+}\mathcal{Z}(S,\dots,S) . \tag{2.18}$$

Posant

$$\mathcal{Q}^S(f) = \exp\left[V\,\mathcal{Q}_c^S(f)\right] ,$$

nous obtenons le grand potentiel (ou énergie libre)

$$\mathcal{Q}_c^S(f) = \sum_{M=1}^{\infty} \frac{f^M}{M!} {}^{+}\mathcal{Z}_c(S,\dots,S) \,, \tag{2.19}$$

où

$${}^{+}\mathcal{Z}_c(S,\dots,S) = V^{M-1} \frac{[\mathcal{Z}(S,\dots,S)]_{connexe}}{[\mathcal{Z}_0(S)]^M} \tag{2.20}$$

est la fonction de partition *connexe*, obtenue en considérant dans le développement en diagrammes de ${}^{+}\mathcal{Z}$ les seuls diagrammes connexes [28]. Dans ce formalisme grand canonique, le nombre de chaînes par unité de volume $\mathcal{C}$ et la pression osmotique Π sont données par

$$\begin{aligned} \mathcal{C} &= f \frac{\partial}{\partial f} \mathcal{Q}_c^S(f) \\ \Pi\beta &= \mathcal{Q}_c^S(f) \end{aligned} \tag{2.21}$$

Eliminant f entre ces deux équations à l'aide de (2.19), on obtient aisément le développement du viriel de Π :

$$\Pi\beta = \mathcal{C} - \frac{1}{2}\mathcal{C}^2 \frac{{}^{+}\mathcal{Z}_c(S,S)}{[{}^{+}\mathcal{Z}(S)]^2} + \mathcal{C}^3 \left\{ -\frac{1}{3} \frac{{}^{+}\mathcal{Z}_c(S,S,S)}{[{}^{+}\mathcal{Z}(S)]^3} + \left[\frac{{}^{+}\mathcal{Z}_c(S,S)}{[{}^{+}\mathcal{Z}(S)]^4} \right]^2 \right\} + O(\mathcal{C}^4) . \tag{2.22}$$

Ainsi, d'après (2.12), le *second coefficient du viriel* a pour expression théorique :

$$A = -\frac{{}^{+}\mathcal{Z}_c(S,S)}{[{}^{+}\mathcal{Z}(S)]^2} \,. \tag{2.23}$$

Le calcul de perturbation des fonctions de partition connexes aux premiers ordres en g_o et w est simple (Appendice A). Il peut s'illustrer par les diagrammes, intuitivement clairs :

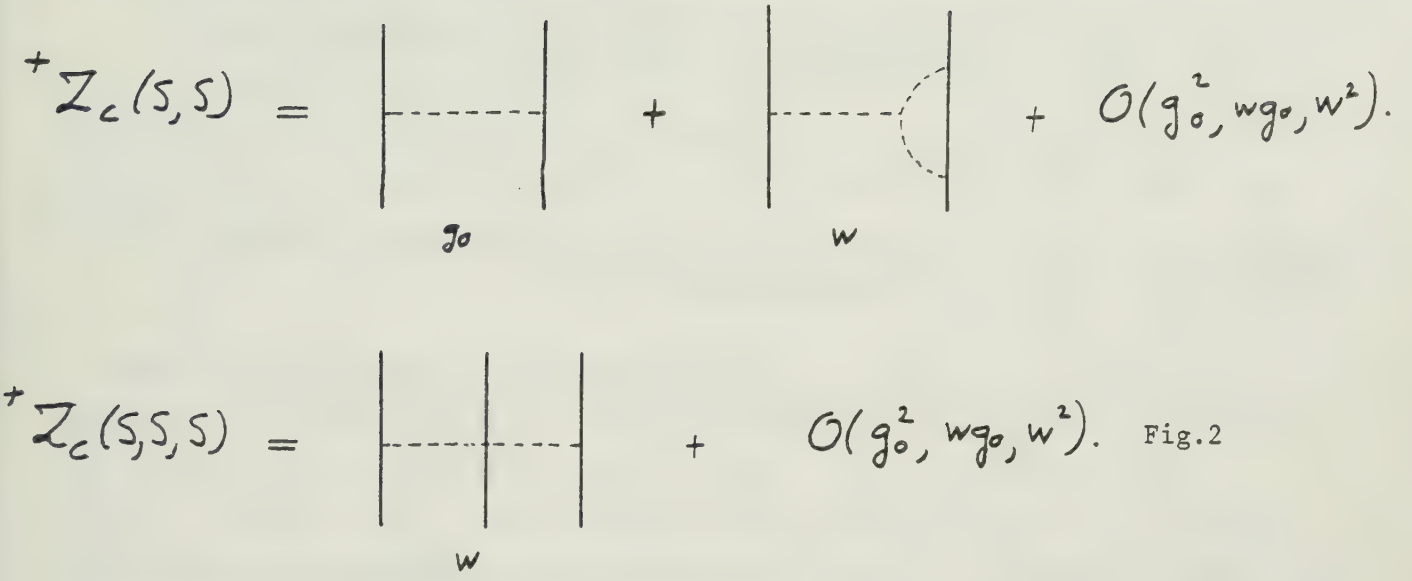


Fig.2

Nous obtenons à partir de (2.9) (Appendice A)

$$
\begin{aligned}
&{}^+Z_c(S) = 1 + \cdots \\
&{}^+Z_c(S,S) = -\frac{g_0}{12} S^2 - \frac{w}{30(2\pi)^{3/2}} \left(S^2 (2\mathfrak{I}_0)^{-1/2} - 2S^{3/2} \right) + \cdots \\
&{}^+Z_c(S,S,S) = -\frac{w}{5!} S^3 + \cdots .
\end{aligned}
\tag{2.24}
$$

Le point thêta est alors défini par la condition (2.13), qui, d'après (2.23), s'écrit :

$$
{}^+Z_c(S,S) \underset{S \to \infty}{=} 0 \ . \tag{2.25}
$$

Au premier ordre on obtient donc la valeur du coefficient de volume exclu pour des chaînes finies d'aire S :

$$
g_{ot}(S) = -w \frac{2}{5(2\pi)^{3/2}} \left[(2\mathfrak{I}_0)^{-1/2} - 2S^{-1/2} \right] + \cdots , \tag{2.26a}
$$

et pour le point thêta de chaînes infinies :

$$
g_{ot} \equiv g_{ot}(\infty) = -w \frac{2}{5(2\pi)^{3/2}} (2\mathfrak{I}_0)^{-1/2} + O(w^2) . \tag{2.26b}
$$

On voit donc, déjà à cet ordre, que la position du "point thêta" de chaînes finies dépend de l'aire S de ces chaînes, et que la déviation $g_{ot}(S) - g_{ot}(\infty)$ est d'ordre $S^{-1/2}$.

Achevons ces quelques remarques très simples par le calcul de la pression osmotique aux premiers ordres. Il est naturel d'introduire un coefficient g de volume exclu mesurant le déplacement par rapport au point thêta g_{ot} :

$$g = g_o - g_{ot} \quad . \tag{2.27}$$

Ce coefficient g varie linéairement avec T (voir (2.15)). Les équations (2.22) (2.24)(2.26b) donnent alors immédiatement :

$$\Pi\beta = C + \frac{g}{24} C^2 S^2 - \frac{w}{30} (2\pi)^{-3/2} C^2 S^{3/2} + \frac{w}{3.5!} C^3 S^3 + \cdots \tag{2.28}$$

Par les mêmes méthodes, il est facile de déterminer l'expression du rayon carré moyen R^2 d'une chaîne polymère isolée, au premier ordre. Nous trouvons (Appendice A)

$$R^2 = \langle [\vec{r}(s) - \vec{r}(0)]^2 \rangle$$
$$= 3s \left\{ 1 + \frac{1}{9(2\pi)^{3/2}} g s^{1/2} - \frac{1}{60(2\pi)^2} w + \cdots \right\} \quad . \tag{2.29}$$

Ce développement correspond naturellement aux premiers diagrammes d'interaction d'une chaîne avec elle-même :

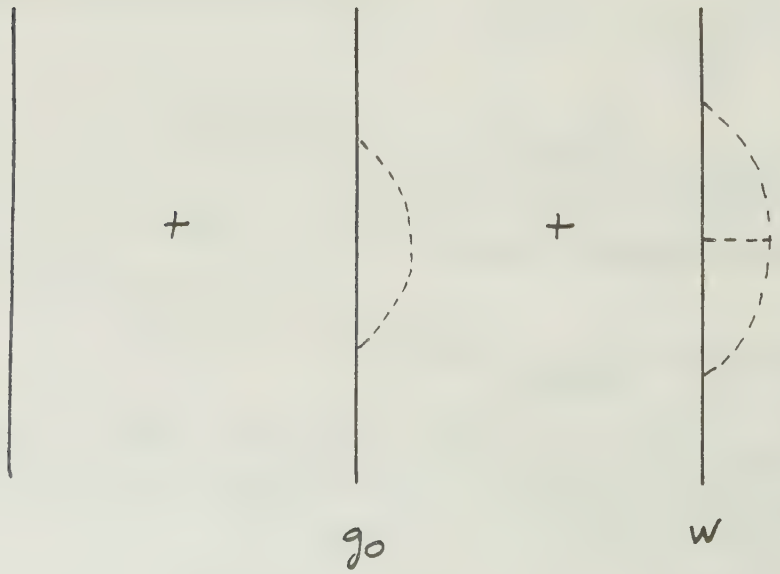


Fig.3

Divergences logarithmiques

Les expressions précédentes de π et de R^2 sont valables seulement à la limite d'interactions très faibles ou de chaînes courtes. En poussant le développement aux ordres supérieurs, on peut voir qu'il s'agit d'un double développement en puissances des paramètres sans dimensions (à des logarithmes sous-dominants près):

$$g S^{1/2} \quad (a) \qquad , \; w \ln S/s_0 \quad (b) \; . \tag{2.30}$$

On remarque que ces quantités sont formellement équivalentes aux grandeurs (2.8a)(2.8b) obtenues lors de l'analyse dimensionnelle de l'action (2.9). Dans toute l'étude du voisinage du point thêta, une condition essentielle consiste à supposer $gS^{1/2}$ *petit* par rapport aux quantités contenant des puissances de w et de logarithmes. (La condition de validité précise sera donnée dans les sections 6 et 7). Dans le cas contraire, les divergences apparaîtraient dans les puissances croissantes du paramètre grand $gS^{1/2}$. L'on aurait, en théorie des polymères, l'analogue d'un développement de perturbation au voisinage d'un point *critique*. Ce cas correspond à des chaînes polymères en bon solvant, avec fort volume exclu. Il a été étudié très en détail [17,18,3], en particulier par les développements en puissances de ε, où $d=4-\varepsilon$. Dans le cas du point tricritique θ, nous nous intéressons au contraire aux divergences logarithmiques (2.30 b) amenées par les interactions à trois points w.

Afin de montrer l'existence de ces divergences, calculons par exemple la fonction de partition connexe ${}^{+}Z_c(S,S,S)$ de trois chaînes, à l'ordre w^2. Les diagrammes à considérer sont donnés en figure 4. Sans insister sur le calcul de ces termes, indiquons simplement que les trois premiers fournissent des divergences logarithmiques, tandis que les cinq derniers sont finis. Nous trouvons à cet ordre (Appendice B)

$${}^{+}Z_c(S,S,S) = -\frac{1}{5!} S^3 \left(w - \frac{22}{(2\pi)^2} \frac{w^2}{5!} \ln S/s_0 \; + \cdots \right) , \tag{2.31}$$

et l'émergence, ordre par ordre, de divergences logarithmiques apparaît clairement. Dans la limite tricritique de très longues chaînes

$$w \ln S/s_0 \gg 1 \; , \tag{2.32}$$

le développement de perturbation s'effondre. La solution à cette difficulté essentielle est l'emploi de la théorie de la *renormalisation*.

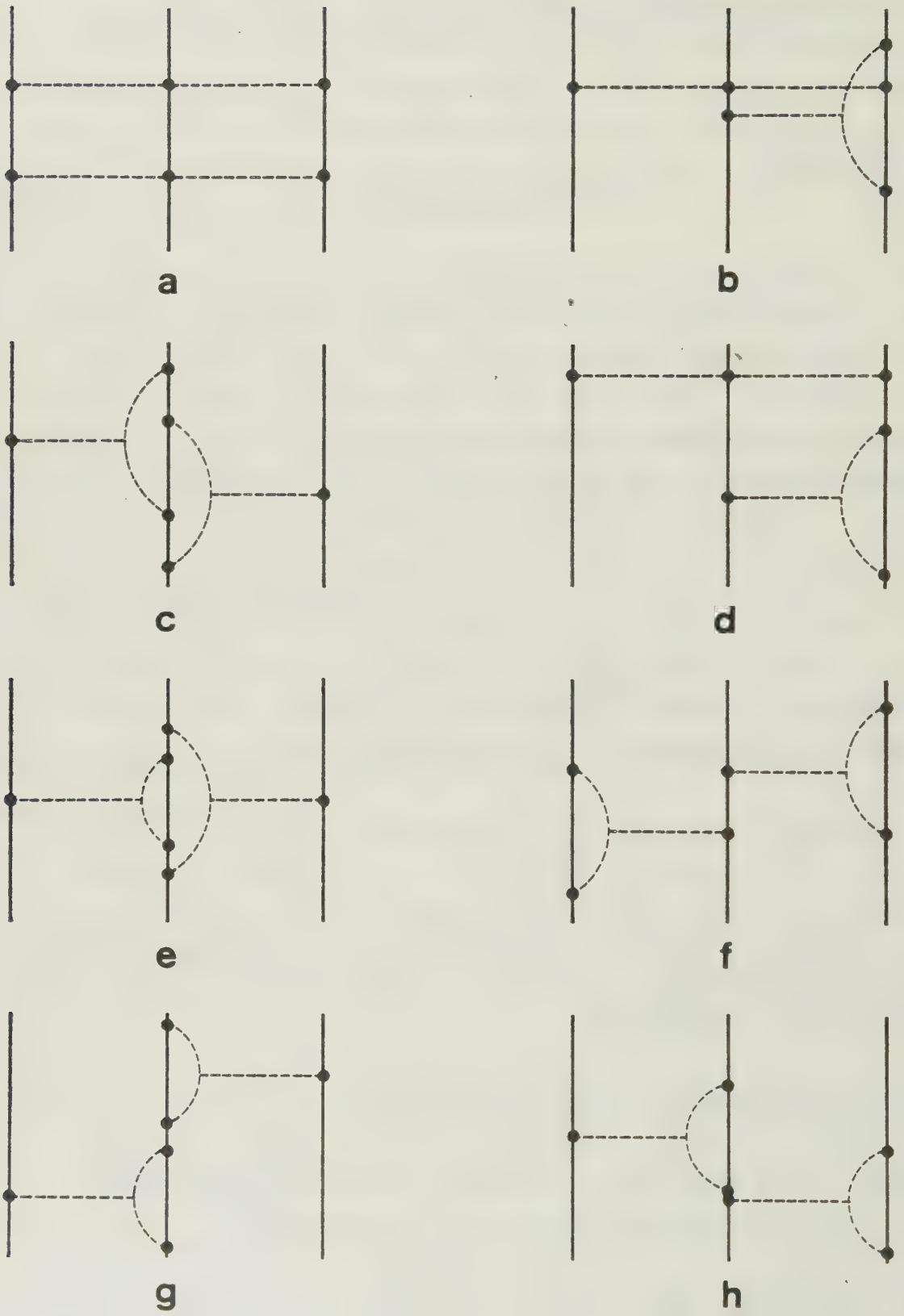


Fig.4 - Les diagrammes d'ordre w^2 contribuant à ${}^{+}Z_c(S,S,S)$

A ce stade, nous avons le choix entre deux méthodes :

A) Nous pourrions développer la théorie de la renormalisation tricritique directement en termes de diagrammes de chaînes polymères. Il s'agit de généraliser la méthode introduite par J. des Cloizeaux pour des chaînes critiques [28]. Nous en donnons un premier exemple en appendice B où nous calculons explicitement le troisième coefficient du viriel de chaînes d'aire S, par renormalisation directe tricritique. Nous ne dirons ici rien de plus de cette méthode, sur laquelle nous comptons revenir dans un travail futur.

B) Nous allons plutôt utiliser ici l'analogie découverte par P.G. de Gennes [17] et développée par J. des Cloizeaux [18], qui existe entre un modèle de chaînes en interaction et une théorie des champs à n=0 composantes. L'ensemble de nos calculs et de nos résultats donnés en articles, et qui sont résumés ici, ont été obtenus dans ce cadre. Historiquement, c'est ainsi qu'ont été obtenues les lois d'échelle décrivant les très longues chaînes avec fort volume exclu. Dans le cas tricritique, les résultats antérieurs de Stephen [22] et de Daoud et Jannink [23] ont été obtenus par la même méthode $n \to 0$, mais ils étaient incomplets.

3. LIEN AVEC LA THEORIE DES CHAMPS

L'équivalence avec la théorie des champs est obtenue en modifiant la définition de l'ensemble grand canonique des chaînes polymères. L'aire de ces chaînes n'est plus fixée, mais on attribue un poids $e^{-a_0(S_1+\ldots+S_\mu)/2}$ à un ensemble de μ chaînes d'aires arbitraires $S_1,\ldots,S_\mu$ - "a_0" est le potentiel chimique de cet ensemble. On doit remarquer que "a_0" ne fixe que la moyenne de la somme des aires. Il existe donc une certaine polydispersité inhérente au modèle. La grande fonction de partition de cet ensemble s'écrit :

$$\mathcal{Q}(h) = 1 + \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{h^{2\mu}}{2^{2\mu}\,\mu!} \int_0^{\infty} \prod_{m=1}^{\mu} dS_m \, e^{-a_0 S_m/2} \, {}^{+}Z(S_1,\ldots,S_\mu), \quad (3.1)$$

où ${}^{+}Z$ est la fonction de partition régularisée (2.17). $\frac{h^2}{2^2}$ joue le rôle de la fugacité f introduite auparavant pour l'ensemble grand canonique monodisperse. Dans ce formalisme, le nombre moyen de chaînes $\mathbb{C}$ par unité de volume, la concentration en aire C, et la pression osmotique Π, sont données par

$$\mathcal{C} = V^{-1} \frac{h}{2} \frac{\partial}{\partial h} \ln \mathcal{Q}(h)$$

$$C = V^{-1} 2 \frac{\partial}{\partial a_0} \ln \mathcal{Q}(h) \qquad (3.2)$$

$$\Pi\beta = V^{-1} \ln \mathcal{Q}(h) \quad .$$

L'aire moyenne par chaîne est enfin définie par

$$S = C/\mathcal{C} \quad . \qquad (3.3)$$

Considérons alors une théorie des champs à n composantes $\varphi^j(x)$, où $x \in \mathbb{R}^d$ et où $j=1,\ldots,n$. La densité de lagrangien s'écrit

$$\mathcal{L}\{\varphi\} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\partial_i \varphi^j(x)\right]^2 + \frac{a_0}{2} \varphi^2(x) + \qquad (3.4)$$
$$+ \frac{g_0}{4!} \left[\varphi^2(x)\right]^2 + \frac{w}{6!} \left[\varphi^2(x)\right]^3 ,$$

où

$$\varphi^2(x) = \sum_j \left[\varphi^j(x)\right]^2 .$$

La fonction de partition du champ φ, dans un champ extérieur $h^j = \delta_{j1} h$ dans la direction $j=1$, est définie comme l'intégrale fonctionnelle

$$Z_n(h) = \int d^n\{\varphi\} \exp\left(- \int d^d x \left[\mathcal{L}\{\varphi\} - h\varphi^1(x)\right] \right) . \qquad (3.5)$$

Il existe alors une identité remarquable entre cette fonction de partition et celle de l'ensemble grand canonique polydisperse : (voir l'article 1)

$$Z_{n=0}(h) \equiv \mathcal{Q}(h) \qquad (3.6)$$

La relation entre la théorie des champs φ^4_d et le problème des polymères apparaît implicitement dès 1968 dans un article de Symanzik [37] . Cependant, l'introduction décisive de la limite n=0 est due à de Gennes et n'intervint qu'en 1972 [17]. J. des Cloizeaux introduisit le champ magnétique h comme fugacité d'un ensemble grand canonique de chaînes en 1975 [18]. Les premières démonstrations étaient diagrammatiques. Il existe des démonstrations analytiques de l'identité (3.6) [37]. Nous en avons donné une preuve générale et directe, que l'on trouve dans *l'article 1*. Un vaste corpus de connaissances et d'intuitions physiques a été accumulé pendant les dix dernières années sur la théorie de la renormalisation et les polymères. Ces progrès ont été rendus possibles,

à l'origine, par ceux de la théorie des champs. Il est amusant de constater, à l'inverse, que la possibilité de représenter la théorie des champs à l'aide de chemins browniens et de leurs intersections, connaît à l'heure actuelle un regain d'intérêt en physique mathématique. La représentation "en polymères" de φ^4_d a permis de démontrer rigoureusement la trivialité de cette théorie pour $d > 4$ [32].

Il est intéressant de noter que l'analogie entre chaînes et théorie des champs peut être poussée plus loin, en vue d'autres applications physiques (*article 2*) : Outre $\mathcal{M}$ chaînes polymères, on peut considérer $\mathcal{L}$ anneaux fermés polymères d'aires $S_1^{\cdot}, \ldots S_{\mathcal{L}}^{\cdot}$. Pour un ensemble grand canonique étendu aux chaînes et anneaux, on définit la grande fonction de partition :

$$\mathcal{Q}(h,n) = 1 + \sum_{\mathcal{M}=1}^{\infty} \frac{h^{2\mathcal{M}}}{2^{2\mathcal{M}}\mathcal{M}!} \sum_{\mathcal{L}=1}^{\infty} \frac{n^{\mathcal{L}}}{\mathcal{L}!} \int_0^{\infty} \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \prod_{\ell=1}^{\mathcal{L}} dS_m \, dS_\ell^{\cdot} \times$$
$$\times e^{-a_0(S_1 + \cdots + S_{\mathcal{M}} + S_1^{\cdot} + \cdots + S_{\mathcal{L}}^{\cdot})/2 + \mathcal{Z}(S_1, \cdots, S_{\mathcal{M}}; S_1^{\cdot}, \cdots, S_{\mathcal{L}}^{\cdot})} . \qquad (3.7)$$

n est ici une fugacité associée au nombre variable d'anneaux. Ceux-ci sont en interactions locales à deux, trois,... points, mais ils ne sont soumis à aucune contrainte topologique. Ils peuvent ou non s'enlacer. (L'effet des contraintes topologiques sera considéré dans la partie II de cette thèse). On montre dans l'article 2 que $\mathcal{Q}(h,n)$ est exactement la fonction de partition (3.5) d'un champ à n composantes

$$\mathcal{Q}(h,n) \equiv Z_n(h) \quad . \qquad (3.8)$$

Cette fois, le nombre n qui est une fugacité, peut être considéré comme un paramètre continu. Cette identité est démontrée dans l'article 2 et appliquée à l'étude de la polymérisation à l'équilibre du soufre (B. Duplantier et P.Pfeuty). Dans ce modèle, le point de polymérisation apparaît comme un point critique. Les exposants critiques prédits sont ceux d'une théorie de champ à $n \to 1$ composantes. Ce résultat corrige des prédictions antérieures où la polymérisation était décrite par un modèle à nombre zéro de composantes [38]. Il a été obtenu également, à l'aide d'un autre modèle, par Cordery [39]. L'accord avec les expériences de polymérisation du soufre est raisonnablement bon (voir l'article 2).

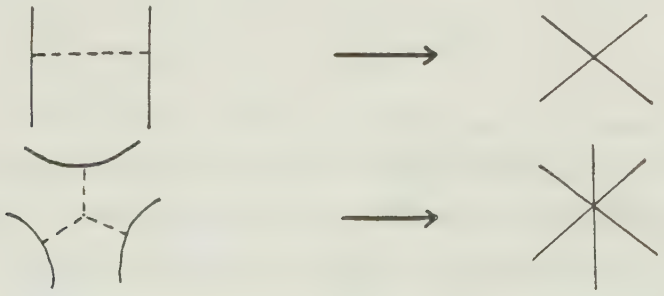
Une autre remarque peut être faite à propos du modèle (3.7). Les indices

critiques de la théorie des champs dépendent essentiellement de n, qui est ici la quantité conjuguée de la concentration $\mathbb{C}_a$ en anneaux. Ainsi les indices critiques d'anneaux en solution vont-ils dépendre de la concentration $\mathbb{C}_a$, en l'absence même de contraintes topologiques. Ce problème intéressant n'a pas encore été étudié, mais devrait être accessible à la théorie.

Revenons-en aux chaînes polymères et à "l'identité" entre celles-ci et une théorie de champ n=0.

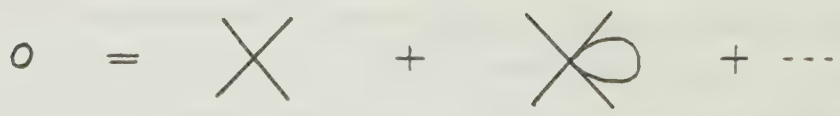
Représentation diagrammatique

Il est possible d'illustrer l'identité (3.6) en comparant les diagrammes des polymères à ceux de la théorie des champs. Pour les polymères, chaque interaction $g_o\delta(\vec{r}(s)-\vec{r}(s'))$ est représentée par une ligne pointillée --- et chaque interaction $w\delta(\vec{r}(s)-\vec{r}(s'))\ \delta(\vec{r}(s')-\vec{r}(s''))$ par une étoile
Clairement, dans le lagrangien (3.4), ces interactions donnent naissance aux vertex $g_o\varphi^4$ et $w\varphi^6$. Il est de tradition de représenter en théorie des champs ces interactions par des vertex à quatre et six points : et
(En réalité cette représentation est surtout commode pour le modèle à n=1 composante, ou modèle d'Ising. Par ailleurs, les interactions δ en théorie des polymères sont locales et pourraient tout aussi bien être représentées par des vertex en étoiles. Nous suivons ici les notations traditionnelles, quand bien même d'autres seraient mieux adaptées). Nous obtenons alors l'équivalence entre vertex de polymères et vertex de théorie des champs :



(3.9)

Par exemple, les diagrammes de la fig.2 donnent pour le point thêta, l'équation



(3.10)

soit l'annulation de la fonction de corrélation à quatre points associée au lagrangien (3.4). Considérons les diagrammes de la fonction de corrélation

à trois chaînes de la figure 4. Par la règle (3.9) ils conduisent en théorie des champs aux diagrammes

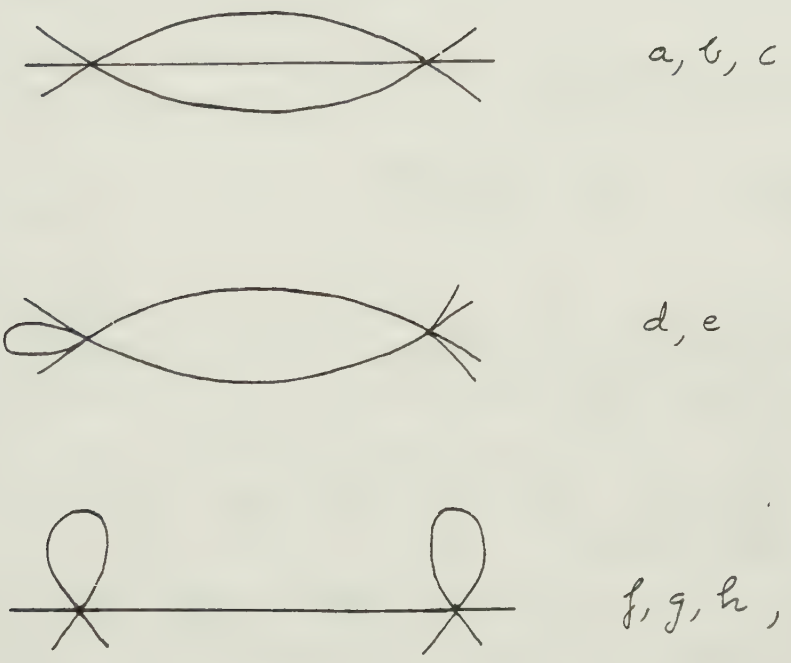


Fig.5

qui sont bien ceux de la fonction de corrélation à six points avec vertex en $(\varphi^2)^3$. Les divergences logarithmiques de la fonction ${}^{+}Z_c(S,S,S)$ (2.31) associées aux trois diagrammes (4.a,b,c) correspondent en théorie des champs aux divergences du diagramme (5.a,b,c). Ce diagramme contribue à la fonction de vertex à six points $\Gamma^{(6)}$, primitivement divergente. Les divergences du second et troisième diagramme de la fig.5 sont annulées, au point thêta, par les diagrammes (non représentés ici) provenant de l'interaction en $g_{ot}\varphi^4$: cela est évident d'après l'équation (3.10).

Le point thêta, point tricritique

Grâce à l'équivalence polymères-théorie des champs, nous pouvons placer le point thêta dans la classification générale des phénomènes critiques en mécanique statistique. Nous allons montrer que sa définition est celle d'un point tricritique [21,19] dans le cadre de la théorie des champs. L'énergie libre W associée à la grande fonction de partition $\mathcal{Q}$ (3.1) est définie par

$$W(h) = V^{-1} \ln \mathcal{Q}(h) . \tag{3.11}$$

Par transformée de Legendre de W, on obtient, en raison de l'identité (3.6), la fonctionnelle génératrice Γ des fonctions de vertex [15] associées au lagrangien (3.4) :

$$\Gamma(f) + W(h) = h f$$
$$f = \frac{\partial W(h)}{\partial h} \quad , \quad h = \frac{\partial \Gamma(f)}{\partial f} . \tag{3.12}$$

f est ici la quantité conjuguée (aimantation) du champ magnétique h (h^2 étant la fugacité du grand ensemble de chaînes). $\Gamma(f)$ engendre les fonctions de vertex $\Gamma^{(2\mu)}$ (à moments nuls) [15] :

$$\Gamma(f) = \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{1}{(2\mu)!} f^{2\mu} \Gamma^{(2\mu)}_{1\cdots 1}(0,\cdots,0) . \tag{3.13}$$

L'indice 1 est celui de la direction commune au champ magnétique h et à l'aimantation f. Dans les formules (3.2) donnant $\mathbb{C}$, C, Π, la transformation de Legendre (3.12) conduit aux formules de des Cloizeaux [18] :

$$\mathbb{C} = \frac{1}{2} f \frac{\partial \Gamma}{\partial f}(f) \quad , \quad C = 2 \frac{\partial}{\partial a_0} \Gamma(f) \quad , \quad \Pi\beta = f \frac{\partial \Gamma}{\partial f}(f) - \Gamma(f) . \tag{3.14}$$

Eliminant dans ces formules le paramètre f, à l'aide de (3.13), on obtient immédiatement le développement du viriel de la pression osmotique en puissances de $\mathbb{C}$[†]:

$$\Pi\beta = \mathbb{C} + \frac{1}{6} \frac{\Gamma^{(4)}(0,\cdots,0)}{[\Gamma^{(2)}(0,0)]^2} \mathbb{C}^2 + \frac{1}{15} \left\{ \frac{\Gamma^{(6)}(0,\cdots,0)}{[\Gamma^{(2)}(0,0)]^3} - 5 \frac{[\Gamma^{(4)}(0,\cdots,0)]^2}{[\Gamma^{(2)}(\infty)]^4} \right\} \mathbb{C}^3 + \cdots . \tag{3.15}$$

Cette formule est semblable à (2.22). Par ailleurs, le rayon carré moyen $\mathcal{R}^2$ d'une chaîne dans l'ensemble polydisperse est donné par la formule, que nous

---

† Les indices 1 des fonctions de vertex seront omis désormais, car les fonctions symétriques ne dépendent pas de l'indice.

admettrons[†] (article 4)

$$\mathcal{R}^2 = 2d \left.\frac{\partial \Gamma^{(2)}}{\partial k^2}(0,0)\right/ \Gamma^{(2)}(0,0) \quad . \tag{3.16}$$

Munis de ces formules, considérons maintenant la définition du point thêta de chaînes infinies. Les conditions $\mathcal{R}^2 \to \infty$, $\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \mathbb{C}^2}(\mathbb{C}=0) = 0$, donnent immédiatement :

$$\begin{cases} \Gamma^{(2)}(0,0) = 0 \\ \Gamma^{(4)}(0,\ldots,0) = 0 \end{cases} \quad . \tag{3.17}$$

Ces deux conditions définissent, dans le formalisme de Wilson de théorie des champs, un point *tricritique* [15,20]. Plus précisément, étant donné que le lagrangien ne contient pas de terme impair en φ^3, il s'agit d'un *point tricritique symétrique* dans la classification de Griffiths [21]. L'annulation de $\Gamma^{(2)}(0,0)$ traduit le fait bien connu que la limite de chaînes infinies correspond à la limite de masse nulle de la théorie des champs. Dans cette limite, apparaissent des divergences infrarouges analogues à celles d'un point critique. Mais l'annulation de $\Gamma^{(4)}$ au point tricritique assure que ces divergences infrarouges sont localement inimportantes. Le comportement infrarouge dominant est donc celui de la fonction de vertex suivante, $\Gamma^{(6)}$, qui joue le rôle de troisième coefficient du viriel pour la pression osmotique (voir (3.15)). Ces mêmes divergences infrarouges logarithmiques étaient observées, pour l'ensemble grand canonique monodisperse, dans la fonction de partition ${}^{+}Z_c(S,S,S)$ (Eq.(2.31)).

Les deux conditions (3.17) qui définissent le point tricritique permettent de calculer, par exemple, les valeurs tricritiques de a_o et g_o en fonction de w et s_o : $a_{ot}(w,s_o)$ et $g_{ot}(w,s_o)$. Les écarts au point tricritique seront alors

---

[†] Il ne s'agit pas là exactement du rayon carré moyen $\mathbb{R}^2$ d'une chaîne d'un ensemble monodisperse. Celui-ci est donné par transformée de Laplace inverse (voir l'article 4)

$$\mathbb{R}^2 = -2d \left.\frac{\partial}{\partial k^2} {}^{+}\tilde{\tilde{Z}}(\vec{k},-\vec{k};S)\right|_{k^2=0} \Big/ {}^{+}\tilde{\tilde{Z}}(0,0;S) \quad ,$$

avec $${}^{+}\tilde{\tilde{Z}}(\vec{k},-\vec{k},S) = \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \left[\Gamma^{(2)}(\vec{k},-\vec{k})\right]^{-1} e^{a_o S/2}\, da_o \quad .$$

Cependant, les deux formules sont équivalentes pour notre argument.

mesurés par les paramètres[†] :

$$a \equiv a_0 - a_{0t}(w, s_0) + g(\dots)$$
$$g \equiv g_0 - g_{0t}(w, s_0) \qquad (3.18)$$

Illustrons l'émergence des divergences infrarouges dans le développement de perturbation au voisinage du point tricritique. Considérons la fonction de vertex $\Gamma^{(6)}$ prise à moments nuls. Son développement à l'ordre w^2 est donné par le diagramme (a,b,c) de la figure 5 et s'écrit :

$$\Gamma^{(6)}(0,\dots,0) = w - \frac{3n+22}{(2\pi)^2}\,\frac{1}{5!}\,w^2 \ln\left(1/as_0\right) + O(w^3) . \qquad (3.19)$$

Lorsque le point tricritique (a=0, g=0) est approché, l'on a $as_0 \to 0$ et $w\ln(1/as_0) >> 1$. Ces divergences infrarouges apparaissaient dans le développement (2.31) de $^{+}Z_c(S,S,S)$, comme des puissances de $w\ln S/s_0$. La relation $a \leftrightarrow 1/S$ est la loi de correspondance bien connue due à de Gennes [17]. Ainsi nous faisons face au même problème : le développement perturbatif est entâché de "divergences" logarithmiques. Le problème de la resommation de ces divergences a été résolu de manière très générale en théorie des champs, à l'aide de la théorie du groupe de renormalisation [14,15,16]. Et c'est pour cette raison que nous avons introduit la représentation d'un système de chaînes polymères par une théorie lagrangienne des champs.

4. GROUPE DE RENORMALISATION

Il nous faut rappeler les études antérieures de la renormalisation près d'un point tricritique. E. Riedel et F. Wegner ont été les premiers à prédire l'existence de corrections logarithmiques à la théorie de Landau pour un point tricritique [40]. M.J. Stephen et al. [41] ont étudié systématiquement ces corrections par une méthode de sommation de diagrammes en parquet. Le travail le plus détaillé est celui de M. Wohrer [42], par la méthode du groupe de renormalisation.

[†] Le terme à ajouter à $a_0 - a_{0t}$ dans la définition de a est proportionnel à $g_0 - g_{0t}$, et provient de la renormalisation de masse par le vertex en $(\varphi^2)^2$ pour $g_0 \neq g_{0t}$. Nous n'en aurons pas besoin ici.

Cependant, dans cette dernière approche [42], les calculs ont été faits en régularisation dimensionnelle (à d=3-ε), et pour la théorie *renormalisée* abstraite. Ceci équivaut en général à considérer la théorie "nue", les quantités physiques, qui suivent des lois d'échelle, ne dépendant pas du choix de l'une ou l'autre. Cependant, ceci n'est pas exact à la dimension critique pour laquelle l'interaction est marginale. Les facteurs logarithmiques sont en effet des *corrections* au comportement d'échelle gaussien. Dans ce cas, il reste une échelle microscopique dans ces logarithmes, donnée par le cut-off s_o. En théorie renormalisée, il reste aussi une échelle microscopique (le point de soustraction "μ" [15]). Mais cette dernière échelle arbitraire n'a pas d'interprétation physique dans le modèle continu des chaînes polymères. La théorie renormalisée n'est donc pas bien adaptée. Nous avons donc repris les calculs de renormalisation à d=3 exactement et avec la coupure s_o sur les aires. (En théorie des champs, s_o devient une coupure sur les paramètres α de Feynman-Schwinger [16]) (Article 4).

Considérons les divergences tricritiques. D'après l'éq.(3.19), la limite de masse nulle correspond à $as_o \to 0$ et il est équivalent de considérer la limite ultraviolette $s_o \to 0$. En effet, d=3 est la dimension critique supérieure de l'opérateur $(\varphi^2)^3$, et, à cette dimension, les divergences infrarouges et ultraviolettes s'échangent. Il est alors possible d'écrire les équations du groupe de renormalisation en fonction du paramètre s_o. Ceci est fait dans *l'article 4* "Lagrangian tricritical theory of polymer chain solutions near the θ point", en particulier dans l'appendice B de cet article. Le point crucial est l'existence d'une théorie *renormalisée finie* dans la limite $s_o \to 0$. On en déduit, dans l'approche du groupe de renormalisation, l'existence d'une équation d'échelle pour les fonctions de vertex et leur fonctionnelle génératrice. Ces fonctions restent *invariantes* dans un changement de paramètres

$$(s_o, f, a, g, w) \to (\mathcal{S}, f(\mathcal{S}), a(\mathcal{S}), g(\mathcal{S}), w(\mathcal{S})), \qquad (4.1)$$

où les $f(\mathcal{S})$, $a(\mathcal{S})$, $g(\mathcal{S})$, $w(\mathcal{S})$ sont certaines fonctions bien définies de la variable d'échelle $\mathcal{S}/s_o$[†]. $\mathcal{S}$ est une nouvelle aire $\mathcal{S} > s_o$, qui remplace s_o. La signification de (4.1) est la suivante : on peut calculer les mêmes fonctions de vertex avec un cut-off $\mathcal{S}$ différent, pourvu que les autres

---

[†]Nous écrivons pour simplifier le seul argument $\mathcal{S}$ dans (4.1) mais il est entendu que les fonctions d'échelle dépendent de $\mathcal{S}/s_o$.

paramètres suivent des "trajectoires" $f(\mathcal{S})$, $a(\mathcal{S})$, $g(\mathcal{S})$, $w(\mathcal{S})$, données par les équations du groupe de renormalisation.

Nous n'allons pas préciser davantage pour la théorie des champs les résultats qui peuvent être trouvés dans *l'article 4*. Considérons plutôt maintenant la théorie des polymères. En éliminant a_o et f, ou encore a et f, en faveur de C et $\mathbb{C}$, on obtient les équations décrivant les polymères. Après cette élimination, l'invariance d'échelle (4.1) est transférée à ces variables décrivant les polymères. Plus précisément, nous montrons dans l'article 4 qu'il existe une transformation d'échelle $s_o \to \mathcal{S}$:

$$(\mathbb{C}, C, S, g, w, s_o) \longrightarrow (\mathbb{C}, C\,\underline{P}(\mathcal{S}), S\,\underline{P}(\mathcal{S}), g(\mathcal{S}), w(\mathcal{S}), \mathcal{S}) \qquad (4.2)$$

qui laisse invariantes les quantités physiques comme la pression osmotique Π et le rayon carré moyen $\mathcal{R}^2$. Les quantités C et $S=C/\mathbb{C}$ se transforment de la même manière, $\mathbb{C}$ étant invariant. On a donc les équations d'échelle :

$$\Pi(\mathbb{C}, S, g, w, s_o) = \Pi(\mathbb{C}, S\,\underline{P}(\mathcal{S}), g(\mathcal{S}), w(\mathcal{S}), \mathcal{S}) \qquad (4.2a)$$

et

$$\mathcal{R}^2(\mathbb{C}, S, g, w, s_o) = \mathcal{R}^2(\mathbb{C}, S\,\underline{P}(\mathcal{S}), g(\mathcal{S}), w(\mathcal{S}), \mathcal{S}) \,. \qquad (4.2b)$$

Les fonctions d'échelle $g(\mathcal{S})$ et $w(\mathcal{S})$ sont naturellement les fonctions d'échelle (4.1) trouvées pour la théorie des champs avec n=0. $P(\mathcal{S})$ est une fonction d'échelle extraite de la fonction $a(\mathcal{S})$ de la théorie des champs. Ces fonctions ont pour expressions explicites :

$$w(\mathcal{S}) = \frac{w}{1 + \frac{22}{5!(2\pi)^2} w \ln \mathcal{S}/s_o} \qquad (4.3)$$

$$g(\mathcal{S}) = g\,\sigma(w)\,[w(\mathcal{S})]^{\pi}\,, \quad \pi = \frac{4}{11} \qquad (4.4)$$

$$\underline{P}(\mathcal{S}) = \rho(w)\left\{1 - \frac{1}{(2\pi)^2 45.11}\, w(\mathcal{S}) + \dots\right\}, \qquad (4.5)$$

où $\sigma(w)$ et $\rho(w)$ sont deux nombres sans dimensions, fonctions de w seul. On

peut écrire dans le cas (non nécessaire) où w est petit :

$$\sigma(w) \cong w^{-\mu}$$
$$\rho(w) \cong 1 + \frac{1}{(2\pi)^2 45.11} w + \cdots \quad . \tag{4.6}$$

La transformation d'échelle (4.2) permet de transporter les paramètres initiaux tricritiques (par exemple S et s_o tels que $S >> s_o$) vers un domaine de valeurs non tricritiques où la coupure $\mathcal{Y}$ est grande. Les divergences à la fois ultraviolettes et infrarouges seront ainsi supprimées du développement de perturbation. Dans cette limite $\mathcal{Y}/s_o >> 1$, nous obtenons une constante de couplage d'échelle :

$$w(\mathcal{Y}) \cong \frac{60(2\pi)^2}{11 \ln \mathcal{Y}/s_o} \tag{4.7}$$

qui est logarithmiquement petite. Cela est le résultat attendu pour la constante de couplage d'une interaction marginale à sa dimension critique supérieure, ici d=3. Dans ce cas, $g(\mathcal{Y})$ (4.4) lui-même est doublement petit, en raison de la présence simultanée de g et $w(\mathcal{Y})$. On peut aussi écrire au premier ordre la fonction $P(\mathcal{Y})$ (4.5) comme

$$P(\mathcal{Y}) = \rho(w) + \cdots \quad . \tag{4.8}$$

On doit se demander comment choisir l'aire $\mathcal{Y}$, a priori arbitraire. En réalité, $\mathcal{Y}$ ne peut croître indéfiniment car l'équation d'invariance d'échelle n'est valable que dans la région tricritique où s_o est petit, ou jusqu'à ses frontières. $\mathcal{Y}$ est choisi de façon à ce qu'il n'existe plus de divergences infrarouges logarithmiques dans les développements de perturbation de la théorie d'échelle. Considérons par exemple le cas des chaînes polymères diluées quasi isolées d'aire S. Comme nous l'avons vu (éq.(2.31)) les divergences tricritiques sont alors données par des puissances de logarithmes en $w \ln S/s_o$, où $S >> s_o$. Considérons alors le terme correspondant dans la théorie d'échelle, en appliquant (4.2) :

$$w \ln S/s_o \longrightarrow w(\mathcal{Y}) \ln [SP(\mathcal{Y})/\mathcal{Y}] \quad . \tag{4.9}$$

$P(\mathcal{Y})$ est quasiment constant d'après (4.8). Il est alors évident que pour un choix du cut-off $\mathcal{Y} \simeq S$, le paramètre de développement $w(\mathcal{Y}) \ln[SP(\mathcal{Y})/\mathcal{Y}]$ s'écrit $\text{const.} w(S) \sim (\ln S/s_o)^{-1}$, et devient logarithmiquement petit. C'est

pourquoi, pour un tel choix de $\mathcal{S}$, on peut développer la théorie d'échelle en puissances du paramètre (4.9). On voit que le choix de $\mathcal{S} \approx S$ supprime les divergences infrarouges pour la théorie d'échelle, qui sera donc explicitement calculable. Ce qui vient d'être écrit ne s'applique qu'à des chaînes polymères isolées pour lesquelles l'aire physique significative est S. Pour des solutions semi-diluées en fort recouvrement, une aire effective dépendante de la concentration s'introduit, comme nous le verrons plus loin.

Avant d'en venir à la description physique des solutions de polymères, interprétons intuitivement les résultats mathématiques précédents. Redéveloppons formellement la fonction $w(\mathcal{S})$ (4.3) en puissances de w :

$$w(\mathcal{S}) = w - \frac{11}{60(2\pi)^2} w^2 \ln \mathcal{S}/s_0 + \cdots \quad . \tag{4.10}$$

Effectuons alors l'identification formelle $\mathcal{S} \leftrightarrow S \leftrightarrow a^{-1}$, et considérons les divers développements divergents infrarouges que nous avons écrits plus haut, soient (2.31) et (3.19). Nous obtenons sans difficulté

$$^{+}\mathcal{Z}_c(S,S,S) = -\frac{S^3}{3!} w(S)$$

et (4.11)

$$\Gamma^{(6)}(0,\cdots,0)\Big|_{n=0} = w(a^{-1}) \quad .$$

On comprend mieux alors l'intérêt du groupe de renormalisation et de la transformation d'échelle. La fonction d'échelle $w(\mathcal{S})$ est en quelque sorte le résultat d'une resommation des puissances de logarithmes dominants. D'une série divergente, on a extrait une somme logarithmiquement petite $w(\mathcal{S})$, qui va fournir un excellent paramètre de développement pour la théorie d'échelle.

5. LES DIFFERENTS REGIMES DE CONCENTRATION

Jusqu'alors, nous n'avons considéré, en théorie des polymères, que des développements en diagrammes à petits nombre de chaînes, ou un développement du viriel en puissances de la concentration (voir la section 2). Ce développement du viriel concerne évidemment les solutions très diluées, où les chaînes sont quasi isolées. Dans ce cas, l'aire physique pertinente est l'aire

brownienne S de chaque chaîne, ou bien, dans le cas d'un grand ensemble polydisperse, l'aire brownienne moyenne S par chaîne (Fig.6a). Les divergences infrarouges de perturbation sont alors apportées par le paramètre $w\ell nS/s_o$, qui est grand dans la limite de très longues chaînes. Ces divergences infrarouges sont supprimées dans la théorie d'échelle $\mathcal{S}$, où $\mathcal{S}$ est une aire prise égale à S précisément. Ce résultat n'est vrai que pour les solutions diluées. Pour des concentrations supérieures, les chaînes vont se recouvrir, une autre aire caractéristique $\tilde{S}$ va s'introduire, dont le rapport à s_o va caractériser les divergences infrarouges. La variable d'échelle $\mathcal{S}$ devra alors être choisie égale à cette aire $\tilde{S}$. La concentration moyenne à laquelle se fait le passage du régime dilué au régime semi-dilué est facile à déterminer. Nous nous intéressons au voisinage du point θ où la chaîne possède un rayon quasi-brownien, soit

$$R^2 \sim S \quad .$$

$\mathbb{C}$ étant la concentration en chaînes, les chaînes, considérées comme des boules de rayon R, vont commencer à se recouvrir pour

$$\mathbb{C}R^3 \geqslant 1 \quad , \tag{5.1}$$

c'est-à-dire qu'il y a plus d'une chaîne dans la boule associée à une chaîne. Par $\mathbb{C} = C/S$, on obtient

$$C \geqslant S^{-1/2} \quad . \tag{5.2}$$

Le domaine dilué correspond donc à

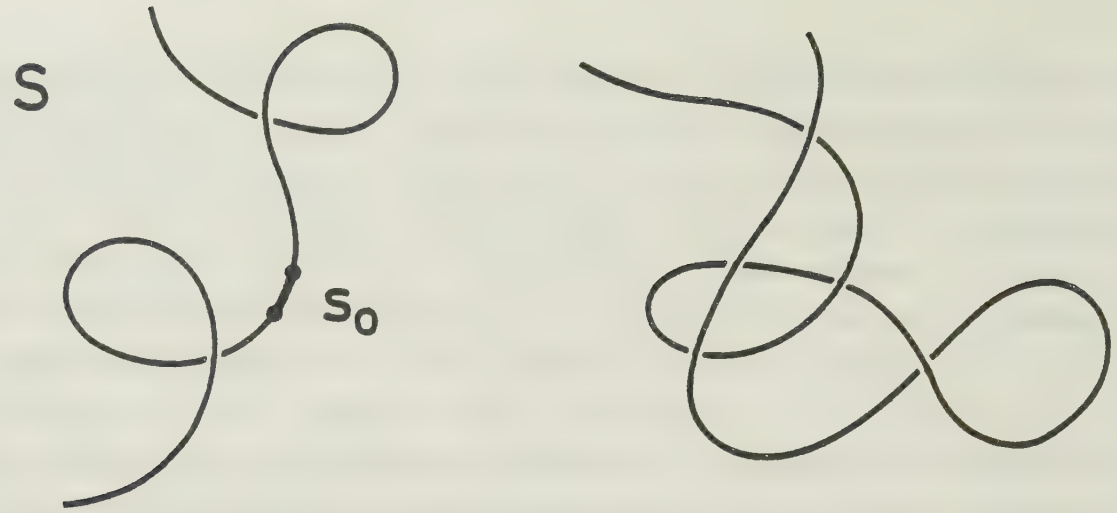
$$CS^{1/2} \ll 1 \quad , \tag{5.2a}$$

tandis que dans le domaine semi-dilué

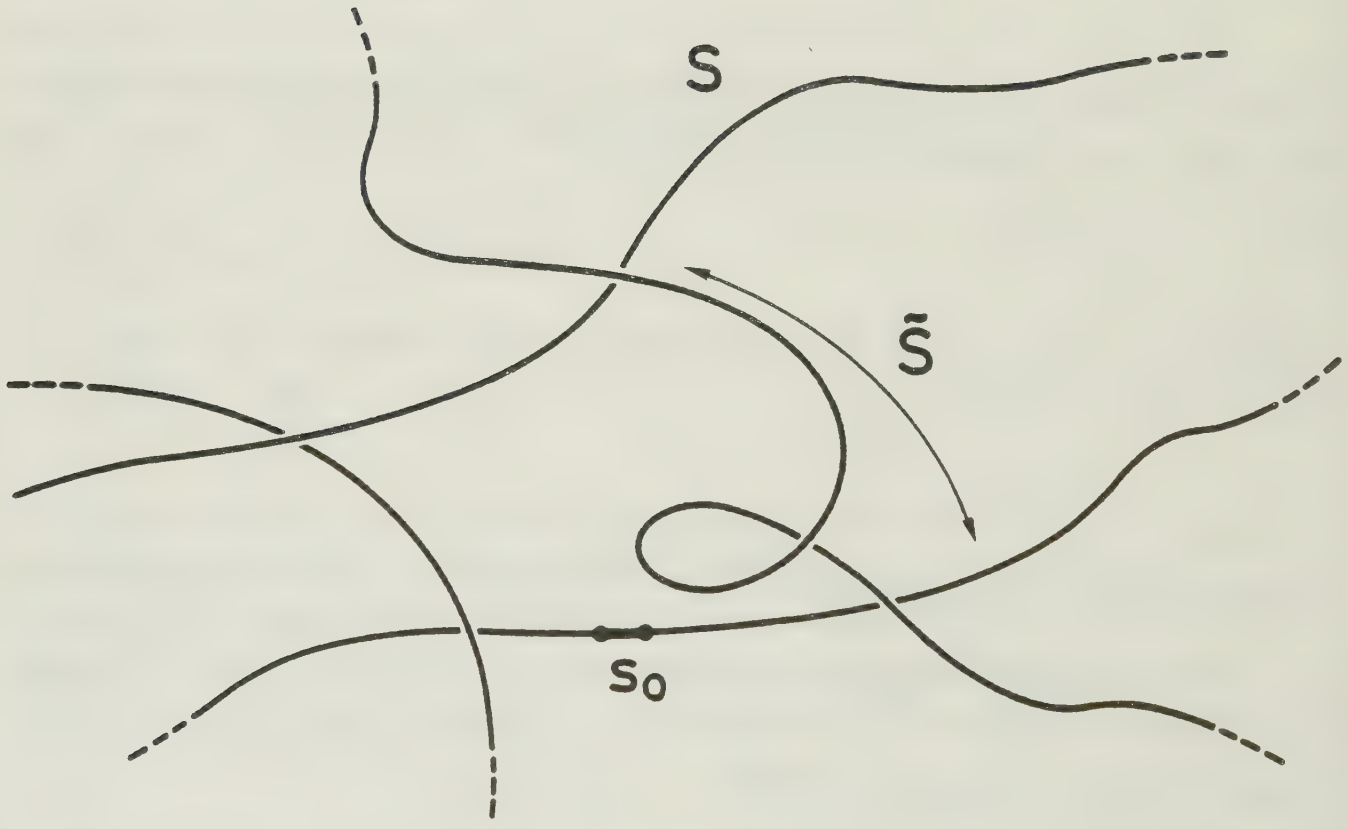
$$1 \ll CS^{1/2} \quad . \tag{5.2b}$$

Entre les deux existe un domaine de concentration intermédiaire, ou de raccordement, où l'on ne peut définir d'aire caractéristique. Dans le domaine semi-dilué, on peut définir une aire effective $\tilde{S}$, fonction de la concentration, telle que l'inégalité (5.2) soit tout juste une égalité :

$$\tilde{S} = C^{-2} \tag{5.3}$$



a)



b)

Fig.6 - a) Solution diluée : les différentes chaînes ne se recouvrent pas. Les deux aires caractéristiques sont S et s_o, avec $s_o \ll S$. b) Solution semi-diluée : les chaînes ont un fort recouvrement. Il y a trois échelles d'aires : $S, \tilde{S} \equiv C^{-2}$, et s_o, avec $s_o \ll \tilde{S} \ll S$.

Cette aire représente l'aire à laquelle des chaînes plus courtes que S commenceraient à se recouvrir. Elle fournit une mesure de l'aire moyenne qui existe entre deux contacts d'une même chaîne avec les autres chaînes de la solution (Fig. 6b). D'après l'inégalité (5.2b), on a pour des solutions semi-diluées :

$$\tilde{S} \ll S \ .$$

Dans une image physique simplifiée, on se représente les corrélations le long d'une même chaîne comme écrantées par les effets de recouvrement. En d'autres termes, les diverses parties d'aire $\tilde{S}$ d'une même grande chaîne d'aire S sont "indépendantes" les unes des autres. On conçoit alors que l'aire caractéristique qui, rapportée à s_o, donne les divergences tricritiques, est l'aire $\tilde{S}$. Celle-ci va intervenir par des puissances de la quantité :

$$w \ln \tilde{S}/s_o = w|\ln C^2 s_o| \ . \qquad (5.4)$$

L'étude du domaine semi-dilué à l'aide de la théorie des champs donne précisément ce résultat intuitif (article 4). La masse effective trouvée dans le domaine semi-dilué est la quantité conjuguée de $\tilde{S} = C^{-2}$. Le domaine tricritique semi-dilué est donc en définitive caractérisé par

$$s_o \ll \tilde{S} = C^{-2} \ll S \ , \qquad (5.5)$$

de telle manière que l'on ait l'inégalité

$$1 \ll w|\ln C^2 s_o| \ . \qquad (5.6)$$

Les solutions semi-diluées, pour être tricritiques, doivent être telles que l'aire caractéristique entre recouvrements est très grande par rapport à l'aire minimale s_o. Pour un polymère réel, cette aire s_o serait d'ordre $s_o \approx \ell^2$, où ℓ représente la longueur typique des monomères de la microstructure chimique.

Dans le domaine tricritique semi-dilué, caractérisé par les inégalités (5.5) et (5.6), nous appliquerons les lois d'échelle (4.2a et b) avec une valeur de l'aire $\mathcal{S}$ égale à $\tilde{S}$. Avec ce nouveau cut-off $\mathcal{S}$, il n'y aura plus de divergences infrarouges dans la théorie d'échelle. On pourra alors y appliquer la théorie des perturbations.

Nous allons maintenant décrire successivement les solutions diluées et semi-diluées près du point tricritique.

6. CHAINES EN SOLUTIONS DILUEES PRES DU POINT TRICRITIQUE

6.1. Pression osmotique et rayon moyen : les lois d'échelle

Les lois d'échelle (4.2a,b) que nous avons écrites pour la pression Π et le rayon $\mathcal{R}$ de l'ensemble grand canonique polydisperse, sont naturellement également valables pour les quantités analogues Π et $\mathbb{R}$, de l'ensemble monodisperse[†]. Les fonctions d'échelle (4.3)-(4.6) sont identiques. Pour obtenir les expressions tricritiques de Π et $\mathbb{R}^2$, nous procédons alors comme suit. Nous utilisons en premier lieu la loi d'invariance d'échelle (4.2). Ensuite, étant donné que la théorie d'échelle $\mathcal{Y}$ est sans divergences infrarouges lorsque l'échelle $\mathcal{Y}$ est prise égale à

$$\mathcal{Y} = S, \tag{6.1}$$

nous développons la théorie d'échelle $\mathcal{Y} = S$ en perturbations. Or ceci a déjà été entièrement fait formellement en fonction des paramètres w et g au paragraphe (2.b). Il suffit alors d'utiliser dans les équations (2.28) et (2.29) les paramètres d'échelle w(S), g(S), SP(S), pour obtenir le résultat tricritique exact. Nous obtenons ainsi :

$$\Pi/\beta = C + \frac{g(S)}{24} C^2 [P(S)S]^2 - \frac{w(S)}{30(2\pi)^{3/2}} C^2 [P(S)S]^{3/2} + \frac{w(S)}{3.5!} C^3 [P(S)S]^3 + \cdots \tag{6.2}$$

$$\mathbb{R}^2 = 3P(S)S \left\{ 1 + \frac{1}{9(2\pi)^{3/2}} g(S) [P(S)S]^{1/2} - \frac{1}{60(2\pi)^2} w(S) + \cdots \right\}. \tag{6.3}$$

[†]Pour les solutions diluées, nous donnons ici Π et $\mathbb{R}^2$ monodisperses, parce que nous allons utiliser les résultats de perturbation obtenus auparavant pour Π et $\mathbb{R}^2$. Nous pourrions bien sûr calculer aussi les quantités polydisperses Π et $\mathcal{R}^2$ (Article 4).

Les expressions explicites (4.3)-(4.7) de w(S), g(S) et P(S) en fonction de $\ell nS/s_o$ sont alors données par (6.1) :

$$w(S) = \frac{22}{5!(2\pi)^2}\left(\ell n\, S/s_0\right)^{-1}$$

$$g(S) = g\left[\frac{w(S)}{w}\right]^{4/11} \qquad (6.4)$$

$$P(S) = \rho(w)\left(1 - \frac{1}{(2\pi)^2 45.11}\, w(S)\right).$$

La substitution de ces expressions dans (6.2) et (6.3) conduit enfin aux formules tricritiques complètes, qui sont hélas un peu compliquées :

$$\Pi\beta = \mathbb{C} + \frac{g}{24}\left(\frac{60(2\pi)^2}{11\, w\, \ell n\, S/s_0}\right)^{4/11} \mathbb{C}^2\left[\rho(w)S\right]^2$$

$$-\frac{2}{11}\frac{(2\pi)^{1/2}}{\ell n\, S/s_0}\,\mathbb{C}^2\left[\rho(w)S\right]^{3/2} + \frac{1}{66\,\ell n\, S/s_0}\,\mathbb{C}^3\left[\rho(w)S\right]^3 + \cdots, \qquad (6.5)$$

et

$$\mathbb{R}^2 = 3\,\rho(w)S\left\{1 + \frac{g}{9(2\pi)^{3/2}}\left(\frac{60(2\pi)^2}{11\, w\, \ell n\, S/s_0}\right)^{4/11}\left[\rho(w)S\right]^{1/2}\right.$$

$$\left. -\frac{37}{3.(11)^2}\,\frac{1}{\ell n\, S/s_0} + \cdots\right\}. \qquad (6.6)$$

Remarquons que le troisième coefficient du viriel w(S) est logarithmiquement petit, ce qui justifie l'utilisation de la théorie des perturbations pour la théorie d'échelle. L'expression analytique de w(S), obtenue ici par renormalisation de la théorie des champs, coincide exactement avec l'expression calculée en appendice B. Cette dernière est obtenue par renormalisation directe des fonctions de partition des chaînes polymères. Et les deux méthodes donnent bien le même résultat. Il faut remarquer que les logarithmes $\ell nS/s_o$ qui apparaissent, sont seulement des termes asymptotiques. Le choix (6.1) de $\mathcal{S} = S$ n'est précis qu'à une constante de proportionalité près : $\mathcal{S} = bS$. Cette constante b conduit à des corrections additives : $\ell n\,\mathcal{S}/s_o = \ell nS/s_o + \ell nb$.

Dans $w(\mathcal{S}) = (\cdots)\frac{1}{\ln \mathcal{S}/s_0} + (\cdots)\frac{\ln\ln \mathcal{S}/s_0}{[\ln \mathcal{S}/s_0]^2} + (\cdots)\frac{1}{(\ln \mathcal{S}/s_0)^2} + \cdots$

cela correspond au terme en $1/(\ln \mathcal{S}/s_0)^2$. Son coefficient, non calculable exactement, dépend de la valeur de la théorie pour toutes les constantes de couplage comprises entre 0 et w.

Dans les expressions (6.5) et (6.6), le terme logarithmique tricritique $\ln S/s_0$ est affecté de puissances uniquement négatives. On ne peut donc pas attendre pour ces quantités d'effets tricritiques spectaculaires. Il reste cependant la satisfaction théorique de posséder des expressions analytiques asymptotiquement exactes. Considérons brièvement le cas du point thêta. Il s'agit du point $\theta(S=\infty)$ des chaînes *infinies* pour lequel g=0. D'après (6.5) nous observons qu'en ce point $\theta(S=\infty)$, g=0, le second coefficient du viriel de chaînes *finies*, non nul naturellement, est négatif. Le même phénomène se produit pour le rayon $\mathbb{R}$ qui, au point $\theta(S=\infty)$, a pour expression :

$$\mathbb{R}^2 = 3\rho(w)S\left\{1 - \frac{37}{3(11)^2 \ln S/s_0} + \cdots\right\} . \qquad (6.7)$$

Les chaînes, même infinies, à $\theta(\infty)$, sont donc gonflées par un facteur $\rho(w)$ par rapport à leur rayon carré brownien 3S. Ce facteur de gonflement est réduit par une faible correction logarithmique pour des chaînes finies. On pourrait définir un point thêta effectif $\theta(S)$ pour des chaînes finies d'aire S. Sa définition dépendrait de ce que l'on considérât Π ou $\mathbb{R}^2$. Pour Π , le second coefficient du viriel s'annule au point θ effectif. Pour $\mathbb{R}^2$, on pourrait prendre comme définition $\mathbb{R}^2/3\rho(w)S = 1$, comme pour des chaînes infinies à $\theta(\infty)$. Dans les deux cas (6.5) ou (6.6) on trouve le même ordre de grandeur pour g :

$$g \sim \theta(S) - \theta(\infty) \sim w^{4/11}(\ln S/s_0)^{-7/11}[\rho(w)S]^{-1/2}, \qquad (6.8)$$

mais avec des coefficients numériques différents. Aussi les diverses définitions du point thêta coincident-elles seulement dans la limite de chaînes infinies.

Il faut remarquer que cette latitude théorique dans le choix du point thêta pour des chaînes finies trouve son reflet dans le domaine expérimental. On pourrait en effet espérer vérifier par calculs numériques une loi logarithmique telle que (6.7). Des calculs remarquablement précis ont été récemment effectués par la méthode de Monte-Carlo par S.Havlin et D. Ben-Avraham [43], en particulier dans le cas d'une chaîne avec volume exclu à d=4 dimensions. Son rayon carré suit une loi en $\mathbb{R}^2 \sim S(\ln S)^{1/4}$ et l'exposant logarithmique 1/4 a été déterminé numériquement sans ambiguité . Cette loi de variation diffère

de la loi de compensation (6.6) au point tricritique. Cependant, dans ce dernier cas, S. Havlin semble penser possible la détermination numérique de termes logarithmiques. Il faut cependant remarquer que la position du point thêta θ ($S=\infty$) ou encore la valeur de $g_{ot}(w,s_o)$, bien définies théoriquement, sont en pratique indéterminées. Les variations de $\mathbb{R}^2$ en fonction de S sont logarithmiques à θ ($S=\infty$) d'après (6.7). Mais il faut remarquer que tout écart $g\neq 0$ par rapport à ce point tricritique $\theta(\infty)$ introduit des corrections importantes à $\mathbb{R}^2$, variant essentiellement comme $gS^{1/2}$ (éq.(6.6)).

Il faut préciser la région de validité de ces résultats tricritiques, pour les solutions polymères diluées. Comme nous l'avons déjà souligné, la méthode du groupe de renormalisation près d'un point tricritique, suppose la non-pertinence des interactions à deux points (section 2). Nous avions donné la condition a priori $gS^{1/2} \ll 1$. Il ressort de l'examen des résultats du groupe de renormalisation (article 4), que cette condition tricritique s'écrit plus précisément :

$$|g| \lesssim [\rho(w)S]^{-1/2}\, w^{4/11} (\ell n\, S/s_o)^{p-\frac{1}{2}}, \qquad (6.9)$$

avec $p-1/2 = -3/22$.
Le domaine thêta de chaînes finies est donc d'extension $S^{-1/2}(\ell nS)^{-3/22}$ autour de la valeur $g_o=g_{ot}$, c'est-à-dire également d'extension $S^{-1/2}(\ell nS)^{-3/22}$ en température autour de $\theta(\infty)$. L'ordre dominant $S^{-1/2}$ est naturellement le résultat bien connu de Flory pour le domaine thêta [1]. L'exposant -3/22 est en accord avec celui donné par P.G. de Gennes dans une étude semi-phénoménologique [27]. Remarquons que les points thêta (6.8) prévus pour des chaînes finies demeurent à l'intérieur du domaine tricritique (6.9). L'extension du domaine thêta a été étudiée par simulation numérique par Webman et al. et Kremer et al. [33]. L'accord est bien marqué avec une variation en $S^{-1/2}$. Le facteur logarithmique supplémentaire, dû à la renormalisation, n'a pas été mesurable.

Energie et chaleur spécifique

Nous avons calculé ces quantités physiques pour une chaîne isolée au point thêta (*article 4*). La chaleur spécifique est particulièrement intéressante car il peut y apparaître une partie singulière logarithmique. Remarquons tout d'abord que le modèle continu (2.9) (2.10) ne possède pas de température et que l'énergie y est définie comme la valeur moyenne $\langle \mathcal{A} \rangle$ de l'action $\mathcal{A}$,

et la chaleur spécifique comme l'écart quadratique moyen $\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2$. En outre, le système est continu et possède un nombre infini de degrés de liberté : ces moyennes sont donc strictement infinies. Il faut donc soustraire de ces quantités leurs valeurs infinies browniennes. Nous définissons ainsi les différences d'énergie et de chaleur spécifique

$$(\delta A) \equiv \langle A\rangle - \langle A_0\rangle_0 \tag{6.10}$$

$$(\delta A^2) \equiv \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2 - \left(\langle A_0^2\rangle_0 - \langle A_0\rangle_0^2\right) .$$

Ces quantités s'annulent pour des valeurs nulles des interactions $g_0=0$, $w=0$ et sont bien définies pour des chaînes continues. Ces quantités peuvent être déduites de la fonction de partition d'une chaîne près du point thêta. Cette fonction de partition a été calculée à partir des résultats de théorie des champs. (*article 4* , appendice C en particulier). Nous trouvons alors l'expression de l'énergie près du point tricritique ($g\to 0$) :

$$(\delta A) = \left\{ A(w) + B(w)\, g\, s_0^{1/2} (\ln S/s_0)^{3/11} \right\} S/s_0 + \cdots , \tag{6.11}$$

où $A(w)$ et $B(w)$ sont deux fonctions de w, calculables pour w petit :

$$A(w) = \frac{2}{(2\pi)^3}\frac{w}{5!} + \cdots \quad , \quad B(w) = \frac{1}{24\,\pi^{3/2}}\left[\frac{22\,w}{(2\pi)^2\,5!}\right]^{3/11} + \cdots \quad . \tag{6.12}$$

Cette partie de l'énergie d'interaction est la partie extensive proportionnelle à l'aire S. Le terme dominant au point θ ($g\to 0$) est parfaitement régulier. La correction pour $g\neq 0$ comporte un facteur logarithmique d'exposant positif. Cependant l'extension du domaine tricritique en g est donnée par l'inégalité (6.9) et ce domaine s'amenuise comme $S^{-1/2}$ pour de longues chaînes. La correction de température dans (6.11), qui modifie le terme dominant $A(w)S/s_0$, demeure donc petite, d'ordre $S^{1/2}$.

En revanche, l'on voit déjà sur l'expression (6.11) que la chaleur spécifique est logarithmiquement divergente. Cette chaleur spécifique est, grosso modo, reliée à la dérivée de l'énergie (δA) par rapport à la "température", c'est-à-dire par rapport aux paramètres w et g. La dérivée de (6.11) par rapport à g donne une divergence logarithmique pure en $(\ell nS/s_0)^{3/11}$. Le calcul précis de la chaleur spécifique (δA^2) (voir *l'article 4*) nous a conduit au résultat :

$$(\delta A^2) = C(w)\, S/s_0 \left(\ell n\, S/s_0\right)^{3/11}, \qquad (6.13)$$

où C(w) a pour expression

$$C(w) = \frac{w}{20(2\pi)^3}\left[\frac{22}{5!(2\pi)^2}\right]^{3/11} + O(w^2) .$$

L'exposant 3/11 est en accord avec l'exposant de la théorie phénoménologique de de Gennes [27]. Cette valeur est celle de la chaleur spécifique d'une chaîne finie au point θ (S=∞). Elle donne la hauteur du pic de chaleur spécifique attendu au point θ, en fonction de la température. Ce n'est naturellement que pour des chaînes infinies que la chaleur spécifique diverge.

Une vérification expérimentale de cette loi de divergence logarithmique semble difficile. Cette divergence correspond théoriquement à la confluence de trois limites : $g \to 0$, $S \to \infty$ et $C \to 0$. Le fait d'être à concentration basse est un handicap majeur car la chaleur spécifique "divergente" des seules chaînes sera indécelable par rapport à celle de la masse du solvant. Plutôt que des mesures thermiques, une expérience d'hypochromisme en spectroscopie UV a été proposée par de Gennes [27]. Elle permettrait de mesurer le nombre de contacts binaires à l'intérieur de la chaîne, qui serait proportionnel à $\frac{\partial}{\partial g}(\delta A) \sim \ell n^{3/11}$. Cette suggestion ne semble pas avoir été suivie jusqu'à présent. Une autre possibilité intéressante est fournie par les simulations numériques. Jusqu'à présent, les études numériques [44] ont utilisé la méthode de Monte-Carlo avec des chaînes relativement courtes et la précision atteinte n'a pas été suffisante pour déceler des facteurs logarithmiques. Peut-être la méthode de Monte-Carlo modifiée par Yavlin et al. pourra-t-elle donner des résultats significatifs. Ils ont pu déjà mesurer l'exposant $\frac{1}{4}$ du rayon carré $R^2 \sim S(\ell nS)^{1/4}$ d'une chaîne avec volume exclu à 4 dimensions. Cette expression est formellement semblable à (6.13). Cependant, la chaleur spécifique est sans doute une quantité plus difficile à calculer que le rayon carré. Une autre étude numérique très récente, a été menée par K. Kremer, A. Baumgärtner et K. Binder, sur la transition θ de chaînes sur un réseau tétraédrique de type diamant [33]. Ils ont pu déceler un pic dans la chaleur spécifique au passage de la région θ vers la région de l'effondrement des chaînes. Cependant, selon ces auteurs, les longueurs de chaîne utilisées ne suffisent pas encore pour vérifier numériquement la loi logarithmique (6.13) et son exposant 3/11. Dans un autre domaine, il existe une belle expérience de physique où un exposant logarithmique a pu être mesuré. G. Ahlers et ses collaborateurs [45] ont en

effet réussi à vérifier que la chaleur spécifique du corps ferromagnétique dipolaire $LiTbF_4$, au voisinage de son point de Curie T_c, suit une loi en $|\ell n\ t|^{1/3}$, où t est la température réduite $T-T_c/T_c$. Les exposants logarithmiques devraient donc un jour être mesurables !

7. SOLUTIONS SEMI-DILUEES TRICRITIQUES DE LONGUES CHAINES

Lorsque la concentration d'aire C augmente, et devient assez grande pour satisfaire à l'inégalité (5.2b), nous sommes dans le domaine semi-dilué. Ce domaine est tricritique tant que C reste bien inférieure à la concentration d'un fondu, de sorte que

$$C^2 s_o \ll 1 = C^2 \tilde{S} \ll C^2 S ,$$

avec $w|\ell n\ C^2\ s_o| >> 1$.

Les aires internes des chaînes en recouvrement, d'ordre $\tilde{S}$, demeurent très grandes par rapport à l'aire de coupure s_o. C'est dans ce rapport d'échelle très grand que les effets tricritiques en semi-dilué trouvent leur origine. Comme nous l'avons déjà écrit, l'aire caractéristique est $\tilde{S} = C^{-2}$. Le choix du paramètre d'échelle $\mathcal{Y}$ qui supprime dans la théorie d'échelle les divergences infrarouges est alors donné par

$$\mathcal{Y} = C^{-2}, \tag{7.1}$$

une égalité qui est définie naturellement à une constante de proportionnalité près. Les paramètres d'échelle (4.3)-(4.5) sont alors donnés par

$$w(C^{-2}) = \frac{5!\,(2\pi)^2}{22}\ |\ell n\ C^2 s_o|^{-1} \tag{7.2}$$

$$g(C^{-2}) = g\left[\frac{w(C^{-2})}{w}\right]^{4/11} \tag{7.3}$$

$$P(C^{-2}) = \rho(w)\left\{1 + G(w(C^{-2}))\right\} \tag{7.4}$$

Ces expressions sont exactes dans la limite tricritique

$$w|\ell n\ C^2 s_o| \gg 1 \tag{7.5}$$

Nous appliquons alors les lois d'échelles (4.2a) et (4.2b) pour la valeur (7.1) du paramètre $\mathcal{Y}$

$$F(\mathbb{C}, C, g, w, 1_0) = F\left(\mathbb{C}, C\mathcal{P}(C^{-2}), g(C^{-2}), w(C^{-2}), C^{-2}\right), \quad (7.6)$$

où F représente la pression Π ou le rayon carré $\mathcal{R}^2$.

Dans la théorie d'échelle $\mathcal{Y} = C^{-2}$, libre de divergences infrarouges, on peut calculer les quantités physiques par la théorie des perturbations. On remarque en particulier que l'interaction d'échelle $w(C^{-2})$ est logarithmiquement petite.

Pour les solutions diluées, nous avions donné, dans une première étape (section 2.C), la démonstration simple du développement du viriel (2.28) de Π et du développement (2.29) de $\mathbb{R}^2$. Ces expressions formelles étaient ensuite utilisées pour la théorie d'échelle $\mathcal{Y}$ et donnaient les lois d'échelles tricritiques. Pour les solutions semi-diluées, nous suivons la même méthode. Il nous faut déterminer les formules de perturbation formelles dans la limite semi-diluée non tricritique. L'on substituera ensuite les paramètres d'échelle (7.2)-(7.4) dans ces expressions qui donneront les lois d'échelle tricritiques.

Le développement de perturbation pour des solutions semi-diluées a été calculé par plusieurs auteurs [46]. Les méthodes sont différentes et certains coefficients numériques aussi. Nous avons donc refait le calcul (*article 4*) et nous trouvons

$$\Pi\beta = \frac{w}{3.5!}C^3 + \frac{g}{24}C^2 + \mathbb{C} - \frac{C^{3/2}}{12\pi}\left(\frac{g}{6} + \frac{wC}{15}\right)\left(\frac{g}{3} + \frac{w}{30}C\right)^{1/2} + O(wC^2S^{-1/2}) \quad (7.7)$$

et

$$R^2 = 3S\left\{1 + \frac{1}{3\pi C^{1/2}}\left(\frac{g}{3} + \frac{wC}{30}\right)^{1/2} + G\left[(CS^{1/2})^{-1}\right]\right\}. \quad (7.8)$$

Nous notons ces quantités Π et $\mathcal{R}^2$ car, obtenues à partir de la théorie des champs, elles correspondent au grand ensemble polydisperse de chaînes. Cependant, le cas semi-dilué correspond formellement à la limite $S \to \infty$, qui fait donc disparaître la quantité S. On peut donc s'attendre à ce que les effets de polydispersité, liés aux fluctuations de S, ne jouent pas ce rôle dans cette limite [Moore 46]. Cela est corroboré par les calculs de perturbation (à l'ordre

d'une boucle) de la pression osmotique et du rayon moyen en solution semi-diluée [des Cloizeaux 46], où la polydispersité peut être contrôlée. Les équations (7.7)(7.8) (pour w=0) sont obtenues dans la limite semi-diluée.

Ces développements de perturbation ne seraient valables que pour des chaînes en solution à très faibles interactions ou bien très concentrées, de telle sorte que l'on ait $w|\ell n\ C^2\ s_o| \ll 1$. Dans le cas tricritique contraire (7.5), nous devons utiliser la loi d'échelle (7.6) et substituer les paramètres d'échelle (7.2)-(7.4) dans les expressions formelles (7.7)(7.8). D'où, pour la pression osmotique, la loi d'échelle :

$$\Pi\beta = \frac{w(C^{-2})}{3.5!}\left\{\rho(w)\,C\right\}^3 + \frac{g(C^{-2})}{24}\left\{\rho(w)\,C\right\}^2 + \cdots \quad , \qquad (7.9)$$

où nous avons négligé, pour simplifier, les corrections à l'ordre d'une boucle et le terme $\mathbb{C}$. Nous obtenons de même pour $\mathcal{R}^2$:

$$\mathcal{R}^2 = 3\rho(w)S\left\{1 + \frac{1}{3\pi\left\{\rho(w)C\right\}^{1/2}} \times \right.$$
$$\left. \times\left[\frac{g}{3}(C^{-2}) + \frac{w}{30}(C^{-2})\rho(w)C\right]^{1/2} + \cdots\right\} . \qquad (7.10)$$

En utilisant les expressions explicites (7.2)-(7.4) nous obtenons les expressions tricritiques, assez complexes :

$$\Pi\beta = \frac{(2\pi)^2}{66}\frac{\left[\rho(w)C\right]^3}{|\ell n\, C^2 s_0|} + \frac{g}{24}\left(\frac{(2\pi)^2 5!}{22}\frac{1}{w|\ell n\, C^2 s_0|}\right)^{4/11}\left[\rho(w)C\right]^2 + \cdots \qquad (7.11)$$

et

$$\mathcal{R}^2 = 3\rho(w)S\left\{1 + \frac{1}{3\pi\left[\rho(w)C\right]^{1/2}} \times \right.$$
$$\left. \times\left[\frac{g}{3}\left(\frac{(2\pi)^2 5!}{22}\frac{1}{w|\ell n\, C^2 s_0|}\right)^{4/11} + \frac{2(2\pi)^2}{11}\frac{1}{|\ell n\, C^2 s_0|}\rho(w)C\right]^{1/2}\right\} . \qquad (7.12)$$

Là encore, il n'apparaît pas dans la pression osmotique, ni dans le rayon carré moyen, de corrections logarithmiques "spectaculaires", les puissances de logarithmes étant toutes négatives. Nous verrons cependant plus loin que la forme

analytique particulière de (7.11) entraîne une conséquence non triviale et significative pour la courbe de démixtion de chaînes infinies.

Précisons le domaine tricritique où ces équations sont valides. Il faut naturellement que le paramètre $w|\ell n\ C^2\ s_o|$ soit très grand. Dans le plan concentration-"température" des variables (C,g), le domaine tricritique est limité par deux phénomènes. A g grand et positif le passage se fait vers un comportement des chaînes de type *critique*, avec fort volume exclu. A g grand et négatif, va se produire un phénomène de démixtion par précipitation des chaînes en solution. L'analyse des conditions de validité de la renormalisation de la théorie des champs près d'un point tricritique nous donne l'extension du domaine tricritique entre ces deux limites. Nous obtenons dans le plan (C,g) la condition (article 4)

$$|g(C^{-2})| \lesssim w(C^{-2})\{\rho(w)C\} \quad . \tag{7.13}$$

Remarquons que cette condition correspond simplement à la prépondérance des termes en C^3 sur les termes en C^2 dans la pression osmotique (7.9). D'après les expressions (7.2)-(7.4), cette condition s'écrit

$$|g| \lesssim w\,|w \ln C^2 s_o|^{-7/11}\,C \quad . \tag{7.14}$$

Cette condition est la version afinée de la condition ($|g| \lesssim C$) définissant le domaine tricritique semi-dilué dans l'article de Daoud et Jannink [23]. Le domaine tricritique dans le plan (C,g) prend, en raison de la présence du logarithme, la forme incurvée indiquée sur la fig.7.

Considérons maintenant le bord inférieur du domaine tricritique semi-dilué, vers la région des grandes valeurs négatives de g dans le plan (C,g). A la limite de chaînes infinies, nous savons qu'une branche de la courbe de coexistence est constituée par le demi-axe

$$C=0\ ,\quad g\leq 0 \tag{7.15}$$

(voir le livre de P. Flory par exemple [1]). Pour cette branche, naturellement: $\Pi = 0$. L'autre branche de la courbe de démixtion est alors obtenue par égalité des pressions osmotiques entre les deux phases en coexistence

$$\Pi = 0 \qquad (S \to \infty) \quad . \tag{7.16}$$

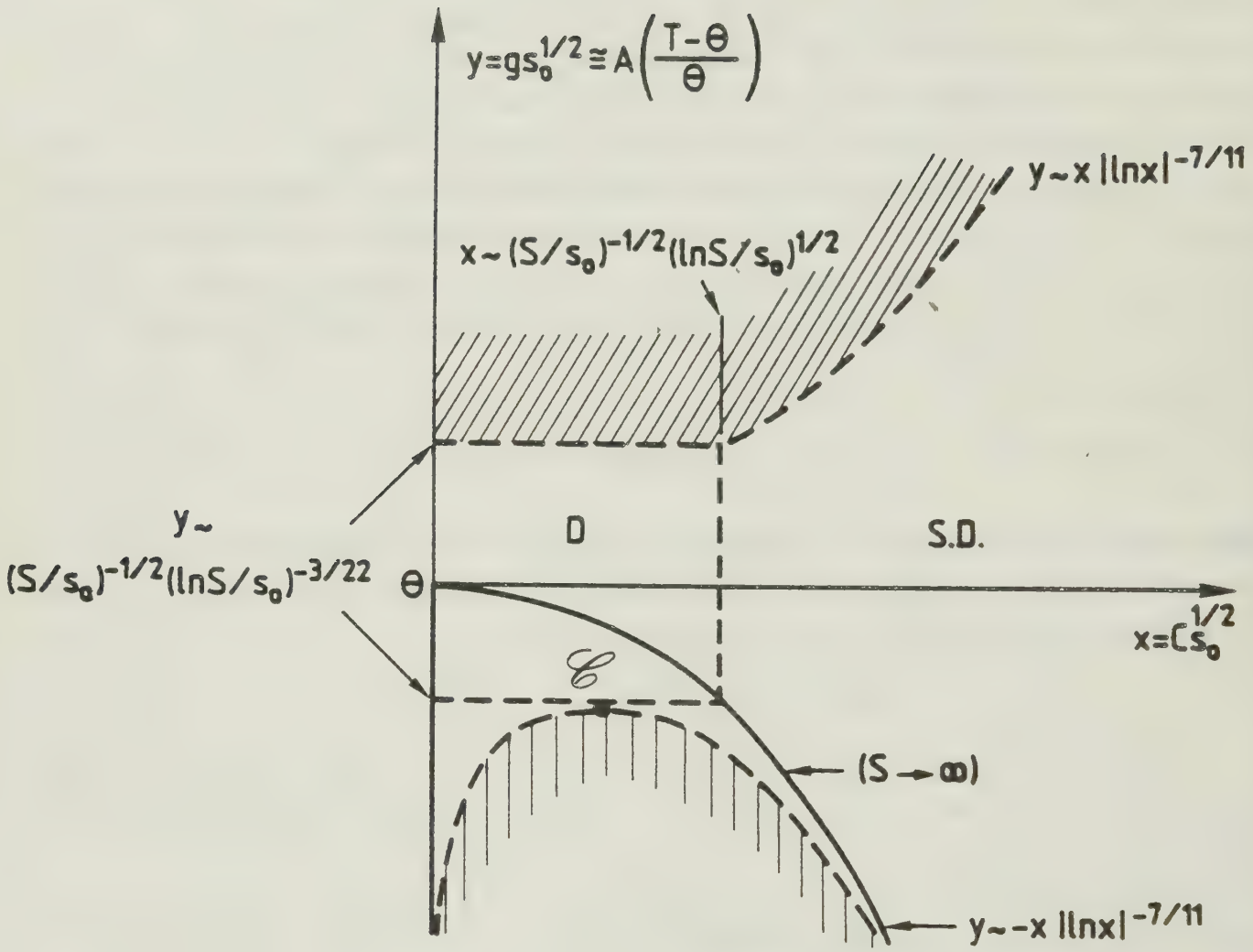


Fig.7 - Le diagramme de phase pour une solution de polymères. La région θ tricritique est constituée d'une partie D pour les solutions diluées et d'une partie S.D. pour les solutions semi-diluées. Ces deux domaines sont représentés pour des chaînes d'aire finie S. Le domaine tricritique de chaînes finies est bordé inférieurement par la courbe de coexistence (en trait pointillé). Le point critique $\mathscr{C}$, sommet de celle-ci, est situé à la frontière des régions tricritique diluée, tricritique semi-diluée et de la région de transition de démixtion. Dans la limite asymptotique $S \to \infty$, le point $\mathscr{C}$ tend vers le point tricritique θ, et la courbe de coexistence de chaînes infinies (en trait plein) est donnée par l'équation $y \sim -x\,|\ell nx|^{-7/11}$.

Appliquée aux formules (7.9)(7.11), cette équation conduit à la valeur de g_e pour la courbe d'équilibre de phase de *chaînes infinies* :

$$g_e(C^{-2}) = -\frac{w(C^{-2})}{15}\left\{\rho(w)C\right\}, \tag{7.17}$$

qui s'écrit explicitement pour le paramètre g :

$$g_e = -\frac{w}{15}\left(\frac{22}{(2\pi)^2 5!}\, w \left|\ln C^2 s_0\right|\right)^{-7/11} \rho(w)C \ . \tag{7.18}$$

On remarque que cette équation correspond à la limite de l'inégalité (7.13) (7.14) définissant le domaine tricritique. Dans le plan (C,g), la courbe représentative de l'éq.(7.18) a donc une pente nulle à l'origine (Fig. 7). Ce résultat d'origine tricritique est en contraste avec la théorie classique de Flory-Huggins pour la limite asymptotique $S \to \infty$ de la courbe d'équilibre. La théorie classique s'obtient en négligeant toutes les puissances de logarithmes, soit d'après (7.18)

$$g_e^{(cl)} = -\frac{w}{15}C \ . \tag{7.19}$$

La différence entre les prédictions des théories classique et tricritique est illustrée par la figure 8.

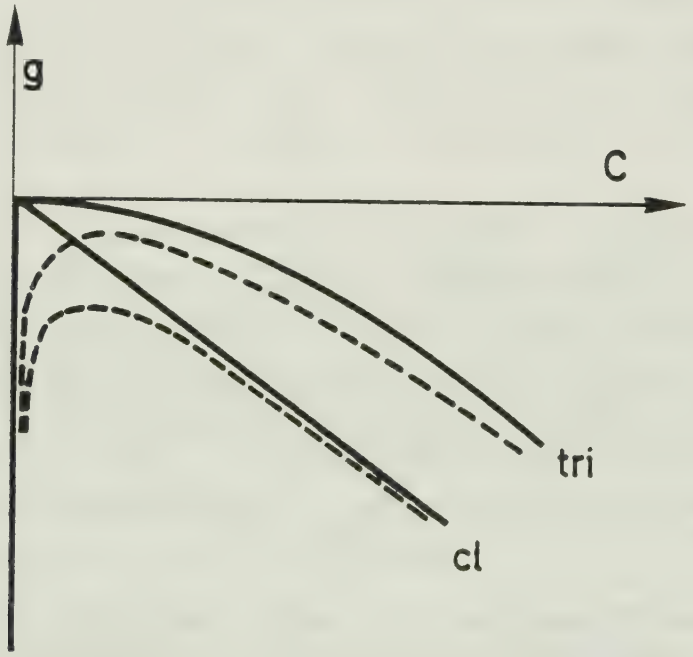


Fig.8 - Selon la théorie classique (cl.), la courbe de coexistence de chaînes infinies est faite de deux demi-droites formant un angle aigu. Selon la théorie tricritique (tr.), la branche de concentration non nulle est tangente à l'axe g=0 à l'origine. En pointillés sont représentées les courbes de coexistence de chaînes finies dans les deux théories. Ces courbes sont deux fois asymptotes à leurs limites pour $S \to \infty$.

L'équation (7.18) est l'équation de la courbe de démixtion de chaînes infinies $S \to \infty$, dans l'ensemble *polydisperse* représenté par une loi de Gibbs de polydispersité en e^{-aS}. On peut se demander si le résultat serait différent pour un ensemble monodisperse. En effet notre ensemble polydisperse est formé d'un continuum de constituants, les chaînes de longueurs S variables, avec $\langle S \rangle \to \infty$. On pourrait donc penser qu'un équilibre de phase à une infinité de constituants serait différent de l'équilibre de phase à un seul constituant (chaînes d'aire S fixe infinie). L'équation (7.18) correspondrait alors seulement à notre ensemble polydisperse, et devrait être modifiée pour un ensemble monodisperse par exemple. En réalité, il semble plutôt que le résultat est universel et indépendant de la polydispersité. En effet, au niveau du champ moyen, l'éq. (7.19) est obtenue en annulant les deux premiers termes de la pression osmotique Π (7.7), qui sont indépendants de la polydispersité [46]. Quant à l'éq.(7.18), elle provient de la pression "renormalisée" (7.11) et l'on peut penser que les facteurs d'échelle logarithmiques sont indépendants de la polydispersité [47].

Une étude plus approfondie des effets de polydispersité serait utile, mais on peut penser que l'équation (7.19) représente une limite universelle. Elle représente aussi la forme asymptotique de l'équation d'équilibre de chaînes *d'aire finie* S, dans le régime semi-dilué $C^2 S \gg 1$. La courbe de coexistence d'un ensemble monodisperse d'aire S a l'allure représentée sur la fig. 7 par une courbe pointillée. Cette courbe est asymptote à la courbe tricritique $S \to \infty$, à la fois dans la limite $C \to 0$ et dans la limite semi-diluée.

Dans le domaine de concentration intermédiaire $C S^{1/2} \sim 1$, il existe un *point critique* $\mathcal{C}$, de coordonnées $(C_{\mathcal{C}}, g_{\mathcal{C}})$, sommet de la courbe de démixtion. Ce point critique se situe à la limite du domaine théta tricritique et à la limite entre solutions diluées et semi-diluées. D'après les théories classiques (Flory [1]) et d'après les paragraphes précédents, nous avons donc

$$c_{\mathcal{C}} \sim S^{-1/2} \quad , \quad g_{\mathcal{C}} \sim S^{-1/2}. \tag{7.20}$$

Le point critique $\mathcal{C}$ appartient à la famille des points critiques de la transition liquide-gaz dans un fluide [48], et des points critiques dans un fluide binaire [48]. On s'attend donc à ce que localement la forme de la courbe soit gouvernée par une équation d'échelle

$$g - g_{\mathcal{C}} \propto - |C - C_{\mathcal{C}}|^{1/\beta} \tag{7.21}$$

où $\beta = 0.36...$ [48]. Au voisinage du point critique, ce n'est donc certainement pas la théorie tricritique qui s'applique. Cette dernière prend son sens graduellement, lorsque l'aire S tend vers l'infini et que le point critique (C_{ℓ}, g_{ℓ}) converge vers le point tricritique θ (0,0). La partie de la courbe de démixtion, pour S fini, correspondant au domaine semi-dilué est asymptote à la courbe tricritique $S = \infty$. Lorsque S croît vers l'infini, cette partie "semi-diluée" tend continûment vers la courbe tricritique. A S fini, il y a donc passage d'un comportement critique au voisinage de C_{ℓ} vers un comportement tricritique en région semi-diluée $C >> C_{\ell}$. Le domaine critique autour de ℓ se réduit progressivement lorsque S tend vers l'infini et que ℓ tend vers le point tricritique θ.

D'un point de vue expérimental, on comprend que l'observation de la loi de variation logarithmique (7.18) soit difficile. Pour des chaînes réelles finies, le comportement tricritique sera occulté au voisinage du point critique ℓ par l'apparition du comportement proprement critique.

D'un point de vue théorique, il serait nécessaire de bâtir une théorie permettant le passage continu entre phénomènes critique et tricritique. On aurait ainsi la possibilité de décrire l'ensemble de la courbe de démixtion de chaînes finies. Cela permettrait une comparaison significative avec les données expérimentales.

8. CONCLUSION

A partir d'un modèle continu de théorie des champs qui décrit un point tricritique, nous avons déterminé les lois universelles tricritiques qui régissent les chaînes polymères en solution près du point thêta. Il s'agit d'une étude qui donne une description systématique du voisinage du point thêta jusqu' alors incomplètement exploré. Les lois logarithmiques tricritiques obtenues et leurs exposants doivent être les lois asymptotiques exactes pour de très longues chaînes au voisinage du point thêta.

D'un point de vue théorique, notre méthode assez compliquée de théorie des champs nous a fourni avec précision l'ensemble des lois tricritiques (aux erreurs, toujours possibles,de calcul près...). Toute autre méthode théorique devrait donc retrouver ces résultats. Les effets de polydispersité pourraient être étudiés directement, afin de vérifier l'universalité dans le

domaine semi-dilué. Les résultats obtenus sont assez fins et concernent un domaine de température et de concentration assez étroit. D'un point de vue expérimental donc, les vérifications n'en seront pas faciles.

Cette étude du point tricritique des polymères nous a paru cependant tout à fait nécessaire. Son objectif était de déduire, sur une base mathématique ferme, un ensemble de propriétés asymptotiquement exactes. Celles-ci devraient donc servir de tests aux futures théories générales des polymères en solution.

APPENDICE A

CALCUL DE PERTURBATION

Le modèle continu est donné par le poids

$$\mathcal{P}\{r\} = \exp\left(-A\{r\}\right), \tag{A.1}$$

où l'action A décrivant $\mathcal{M}$ chaînes polymères s'écrit

$$A\{r\} = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{\mathcal{M}}\int_0^S \left(\frac{d\vec{r}_j}{ds}\right)^2 ds + \frac{g_0}{4!}\sum_{\substack{i,j=1\\ i\neq j}}^{\mathcal{M}}\int_0^S ds\int_0^S ds'\,\delta\left(\vec{r}_i(s)-\vec{r}_j(s')\right)$$

$$+\frac{w}{6!}\sum_{\substack{i,j,\ell=1\\ i\neq j\neq \ell}}^{\mathcal{M}}\int_0^S ds\int_0^S ds'\int_0^S ds''\,\delta\left(\vec{r}_i(s)-\vec{r}_j(s')\right)\delta\left(\vec{r}_j(s')-\vec{r}_\ell(s'')\right). \tag{A.2}$$

Dans (A.1) {r} représente l'ensemble des configurations $\{\vec{r}_j\}_{j=1,\ldots,\mathcal{M}}$ des $\mathcal{M}$ chaînes. Nous allons considérer dans cet appendice que la dimension d'espace est générique et égale à d. Nous allons ici seulement indiquer comment calculer les fonctions de partition [28]

$$\mathcal{Z}(S,S,\ldots,S) = \int \mathcal{D}\{r\}\,\exp\left(-A\{r\}\right), \tag{A.3}$$

associée à $\mathcal{M}$ chaînes d'aires S. En développant le poids $\mathcal{P}$ {r} en puissances de g_o et w nous obtenons le développement de perturbation de $\mathcal{Z}$. Chaque terme peut être représenté par un ensemble de diagrammes de chaînes en interactions. La représentation de Fourier des termes de perturbation est obtenue en écrivant pour chaque terme d'interaction :

$$\delta\left(\vec{r}_i(s)-\vec{r}_j(s')\right) = (2\pi)^{-d}\int d^d k\; e^{i\vec{k}.\left(\vec{r}_i(s)-\vec{r}_j(s')\right)}. \tag{A.4}$$

Aussi le développement de la fonction de partition $\mathcal{Z}$ (S,...,S) est-il donné par une somme de termes, dont chacun est la moyenne sur les configurations, d'un produit de facteurs exponentiels de la forme $\exp[i\vec{k}.\vec{r}(s)]$. Les moyennes s'effectuent alors sur un ensemble de chaînes *browniennes* indépendantes, à

l'aide de l'équation

$$\frac{\int d\{r\}\, \mathcal{P}_0\{r\} e^{i\vec{k}\cdot[\vec{r}(s)-\vec{r}(0)]}}{\int d\{r\}\, \mathcal{P}_0\{r\}} = e^{-sk^2/2}, \qquad (A.5)$$

où $\mathcal{P}_0\{r\}$ est le poids (A.1) associé à l'action $\mathcal{A}_0$ d'une chaîne brownienne :

$$\mathcal{A}_0\{r\} = \frac{1}{2} \int_0^S \left(\frac{d\vec{r}}{ds}\right)^2 ds \quad . \qquad (A.6)$$

En réalité, il est bien connu que les diagrammes se séparent en parties connexes indépendantes, et nous allons calculer les fonctions de partition régularisées connexes :

$${}^{+}Z_c(S,\dots,S) = V^{\mu-1} \left[\frac{Z(S,\dots,S)}{[Z_0(S)]^{\mu}}\right]_{\text{connexe}} \quad . \qquad (A.7)$$

Cette fonction est obtenue en ne considérant que les diagrammes connexes à μ chaînes. Le signe (+) signifie que la fonction est régularisée par l'emploi d'une *aire minimale* $2s_0$ entre deux points d'interaction le long d'une même chaîne.

Les règles de calcul associées à la représentation diagrammatique sont alors les suivantes :

1) Les diagrammes sont faits de lignes polymère pleines et de lignes d'interaction pointillées. Les lignes d'interaction peuvent avoir deux extrémités (interaction à deux points g_0) ou trois extrémités (interaction à trois points w). Ces extrémités se placent sur les lignes polymères.

2) Toutes les lignes portent des moments $\vec{k}$. A chaque vertex, il y a conservation du moment. Aux extrémités libres des chaînes polymères se trouve toujours un moment nul.

3) Une chaîne polymère d'aire S est découpée par les points d'interaction en segments. La somme des aires de ces segments est égale à l'aire totale S de la chaîne.

4) A chaque segment polymère d'aire s, portant un moment $\vec{k}$, est associé un facteur $\exp(-sk^2/2)$.

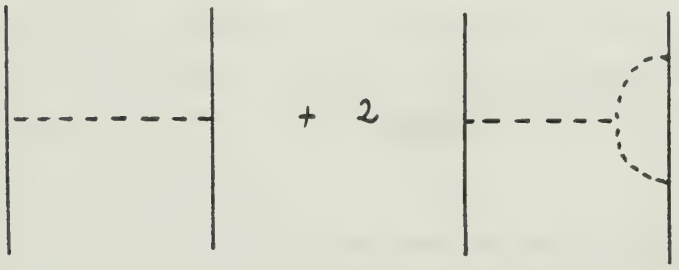
5) A chaque interaction à deux points est associé un facteur $-g_0/12$. A chaque

interaction à trois points est associé un facteur $-w/5!$[†].

6) Le produit de tous les facteurs d'un diagramme est intégré sur les moments avec une mesure $\frac{1}{(2\pi)^d}\int d^dk...$ pour chaque moment indépendant (un par boucle interne). Une intégrale $\int ds...$ est aussi effectuée sur les aires internes s entre les points d'interaction. Il y a deux contraintes : la somme des aires s le long d'une chaîne égale l'aire S de cette chaîne, et chaque aire interne s ne peut être plus petite que $2s_o$.

7) Les poids associés à chaque diagramme sont obtenus en comptant les configurations d'interaction distinctes, les chaînes étant distinguées entre elles.

Calculons ainsi la fonction de partition $^+\mathcal{Z}_c(S,S)$ de deux chaînes. Elle est donnée aux premiers ordres par les diagrammes connexes



indiqués avec leurspoids. Leurs contributions respectives sont, d'après les règles précédentes,

$$J_1 = -2\frac{g_o}{4!}\int_0^S ds\int_0^S ds' = -\frac{g_o}{12}S^2$$

$$J_2 = -\frac{2w}{5!}\int_0^S ds\int_0^S ds'\int_{s'+2s_o}^S ds''\int\frac{d^dk}{(2\pi)^d}e^{-k^2(s''-s')/2}$$

$$= -\frac{2w}{5!}\frac{S}{(2\pi)^{d/2}}\left[\frac{S^{2-d/2}}{(1-d/2)(2-d/2)} - \frac{S(2s_o)^{1-d/2}}{1-d/2} + \frac{(2s_o)^{2-d/2}}{2-d/2}\right].$$

A d=3, nous trouvons donc, en gardant les termes dominants pour $s_o \to 0$:

[†]Les facteurs non triviaux 1/12 et 1/5! proviennent de ce que 1/4! et 1/6! ne sont pas les facteurs de symétrie naturels en théorie des polymères, mais les facteurs de symétrie usuels en théorie des champs. En fait, ils ne sont naturels que pour n=1.

$$J_2 = -\frac{w}{30}(2\pi)^{-3/2} S\left[S(2\lambda_0)^{-1/2} - 2S^{1/2}\right].$$

La fonction de partition s'écrit donc

$$^{+}\mathcal{Z}_c(S,S) = -\frac{g}{12}S^2 - \frac{w}{30}(2\pi)^{-3/2} S\left[S(2\lambda_0)^{-1/2} - 2S^{1/2}\right], \qquad (A.8)$$

ce qui est le résultat annoncé (2.24). Le calcul de rayon carré $\mathbb{R}^2$ donné par l'équation (2.29) est tout à fait similaire. Il suffit de calculer la fonction de corrélation d'une chaîne :

$$^{+}\tilde{\mathcal{Z}}(\vec{k},-\vec{k};S) \equiv \mathcal{Z}_0^{-1}(S)\int d\{r\}\, P\{r\}\, e^{i\vec{k}\cdot[\vec{r}(S)-\vec{r}(0)]}$$

par un développement de perturbation, où, sur les diagrammes, les extrémités de la chaîne portent le moment $\vec{k}$. $\mathbb{R}^2$ est alors donné par la formule bien connue

$$\mathbb{R}^2 = -\frac{\partial}{\partial k^2} \ln {}^{+}\tilde{\mathcal{Z}}(\vec{k},-\vec{k};S)\Big|_{k^2=0} .$$

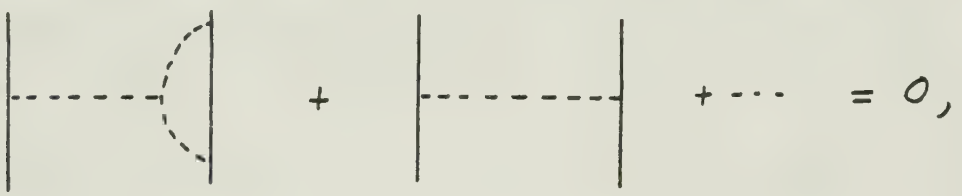
Nous trouvons alors aux premiers ordres le résultat (2.29).

Ces calculs très simples illustraient, dans le cas des polymères, les développements de perturbation. Nous n'avons pas poussé plus loin ces calculs, car l'essentiel de notre travail a été fait en théorie des champs. Cependant ces résultats nous ont été utiles afin de mieux expliquer dans cette thèse la nature du problème physique pour les chaînes polymères elles-mêmes. Il est également intéressant de vérifier sur un exemple de renormalisation l'identité entre les résultats de la renormalisation en théorie des champs et ceux de la renormalisation en théorie des polymères. C'est l'objet de l'appendice B qui suit. Encore une fois, ces calculs ont une valeur d'illustration, et ce n'est pas le lieu ici de développer pleinement la méthode de renormalisation directe pour les chaînes polymères près d'un point tricritique. Dans l'article 4 de cette thèse sont explicités les calculs de renormalisation à partir de la théorie des champs. Nous reviendrons dans un travail ultérieur à la théorie de la renormalisation directe.

APPENDICE B

RENORMALISATION DU TROISIEME COEFFICIENT DU VIRIEL

Nous allons calculer la fonction de partition connexe de trois chaînes ${}^{+}\mathcal{I}_c(S,S,S)$ à l'ordre deux en w. Les diagrammes correspondant sont repris de la fig.4 (Fig.B.1). Comme nous l'avons déjà dit plus haut, les seuls diagrammes en w^2 qui donnent des divergences logarithmiques sont les diagrammes a,b,c de la fig. B.1 . Au-delà (diagrammes d-f de la fig.4) les contributions sont finies ou divergentes comme des puissances du cut-off s_o. Ces contributions ne nous intéresseront pas ici. Elles se recombinent avec les contributions de diagrammes où interviennent aussi les interactions à deux points g_o. Par exemple, la contribution divergente du diagramme d en w^2 de la fig. B.1 est annulée à cet ordre par la contribution du diagramme (d') d'ordre $g_o w$, en vertu de la loi de compensation, valable au point théta exactement,



et modifiée par des termes finis au voisinage de ce point.

Nous allons donc nous placer ici exactement au point théta et calculer seulement les contributions divergentes logarithmiquement, c'est-à-dire celles des diagrammes a,b,c. Leurs poids sont indiqués sur la fig.B.1. Explicitons par exemple les contributions des diagrammes α et a obtenues à l'aide des règles de l'appendice A :

$$\mathcal{J}_\alpha = -\frac{w}{5!}\left(\int_0^S ds\right)^3 = -\frac{w}{5!}\,S^3 \,, \tag{B.1}$$

$$\mathcal{J}_a = \left(-\frac{w}{5!}\right)^2 \int_0^S ds_1 \int_{s_1+2s_0}^S ds_2 \int_0^S ds_3 \int_{s_3+2s_0}^S ds_4 \int_0^S ds_5 \int_{s_5+2s_0}^S ds_6 \;\times$$

$$\times \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3k'}{(2\pi)^3} \exp\left[-(s_2-s_1)\,k^2/2 - (s_4-s_3)\,(k+k')^2/2 - (s_6-s_5)\,k'^2/2\right] . \tag{B.2}$$

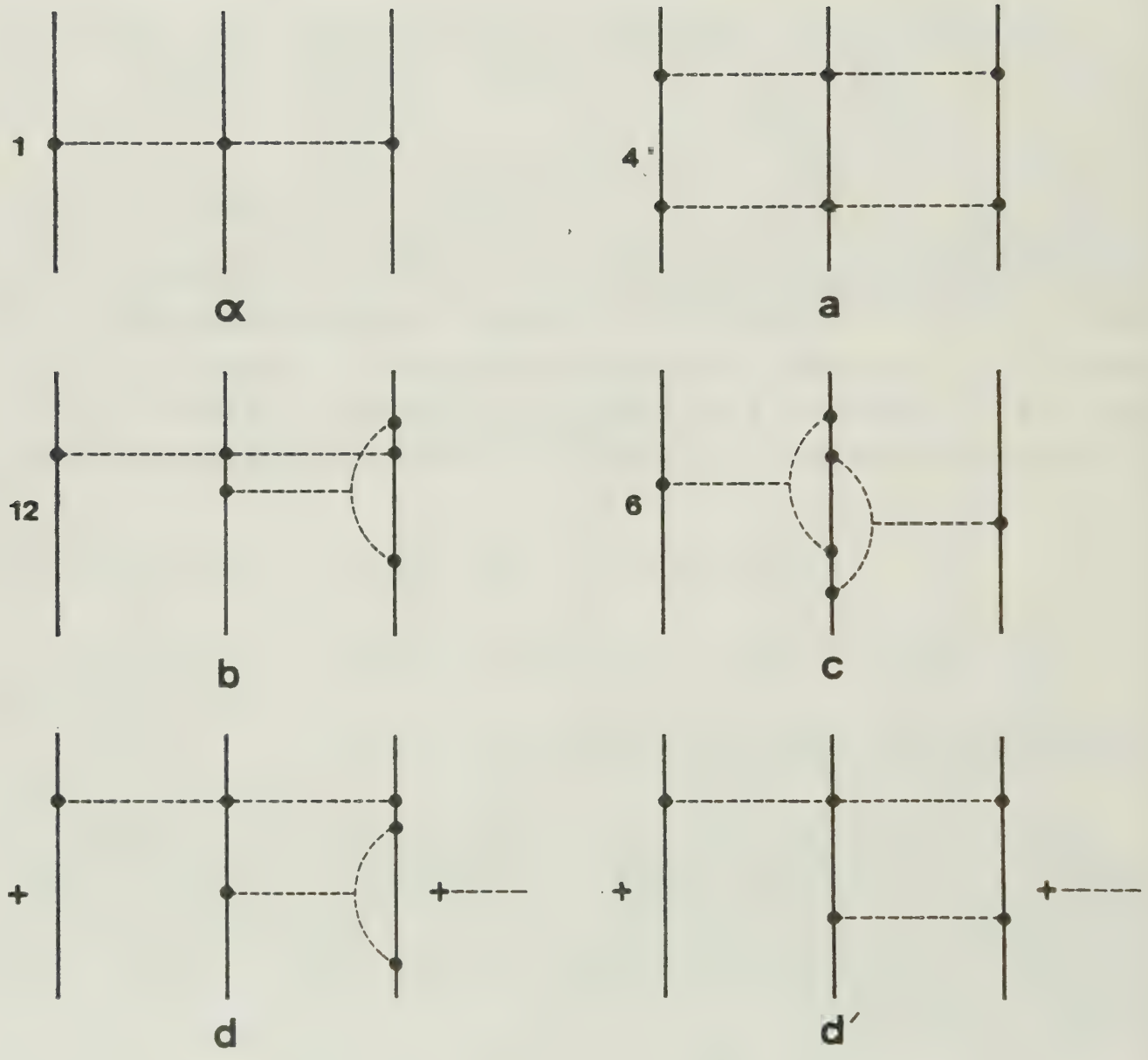


Fig.B.1

En effectuant les intégrales gaussiennes et puis les intégrales sur les aires, on trouve le terme dominant "divergent" :

$$J_a = \left(\frac{w}{5!}\right)^2 \frac{S^3}{(2\pi)^2} \ln S/s_0 + \cdots \quad . \tag{B.3}$$

Remarquons incidemment que nous avons choisi toujours une régularisation par une aire minimale $2s_0$. Cette aire a une interprétation physique immédiate et permet une définition de principe de la fonction $g_{ot}(w,s_0)$. Une autre régularisation, moins intuitive, mais très élégante, est la régularisation dimensionnelle. On se place à une dimension d'espace $d=3-\varepsilon$, sans introduire d'aire s_0. On perd la définition de paramètres tels que g_{ot} à d=3, mais on y gagne une grande simplicité des calculs. Nous préfèrerons cette méthode pour l'étude plus complète de la renormalisation directe près du point tricritique. Dans ce cas nous trouverons, au lieu de (B.3) :

$$J_a = \left(\frac{w}{5!}\right)^2 \frac{S^{3+\varepsilon}}{(2\pi)^2} \frac{1}{\varepsilon} + \cdots \quad . \tag{B.4}$$

Il s'agit du même résultat que (B.3), à la correspondance près : $\frac{S^\varepsilon}{\varepsilon} \leftrightarrow \ln S/s_0$. Les contributions des diagrammes b,c, calculées de la même manière, valent

$$J_b = J_c = J_a \quad . \tag{B.5}$$

Nous trouvons donc pour la fonction de partition connexe de trois chaînes

$$\begin{aligned} {}^{+}Z_c(S,S,S) &= J_d + 4J_a + 12J_b + 6J_c + \cdots \\ &= -\frac{w}{5!} S^3 \left(1 - \frac{22}{(2\pi)^2} \frac{w}{5!} \ln S/s_0 + \cdots\right), \end{aligned} \tag{B.6}$$

ce qui est le résultat donné par l'équation (2.31) du corps du texte.

Renormalisation

Nous allons utiliser la méthode de renormalisation directe introduite par J. des Cloizeaux [28] dans le cas des chaînes polymères en interaction à deux points. Dans cette méthode, les fonctions de partition subissent une renormalisation ultraviolette qui supprime les divergences *plus* que logarithmiques en

$s_o^{-\alpha}$, $\alpha > 0$ (la "seconde renormalisation" de la référence [28]). Les fonctions de partition peuvent être factorisées sous la forme

$$^{+}\mathcal{Z}_c(S_1,\dots,S_\mu) = \exp\left[(S_1+\dots+S_\mu)/s_o\, C(g_o s_o^{-1/2})\right] \mathcal{Z}(S_1,\dots,S_\mu), \quad \text{(B.7)}$$

où C est une fonction du seul paramètre sans dimension $g_o s_o^{-1/2}$. $\mathcal{Z}(S_1,\dots,S_\mu)$ est une fonction de partition régularisée qui reste bien définie dans la limite $s_o \to 0$. Cette renormalisation est l'exact analogue de la simple "soustraction de masse critique" de la théorie des champs. Dans le cas de l'action générale (2.9) avec interactions à deux points g_o et à trois points w, une renormalisation similaire est à effectuer. Ce n'est pas le lieu ici de développer cette question. Indiquons simplement qu'exactement au point thêta, les divergences en $(g_{ot} s_o^{-1/2})^n$, $n > 0$ sont exactement compensées par des termes en w. Au voisinage du point thêta, les termes en $[(g_o - g_{ot}) s_o^{-1/2}]^n$, $n > 0$, sont supprimés par cette renormalisation. Pour obtenir la fonction régulière $\mathcal{Z}$ il suffit de soustraire formellement les termes en $s_o^{-n/2}$ dans le développement de $^{+}\mathcal{Z}_c$. C'est ce que nous avons fait jusqu'alors implicitement, puisque nous n'explicitions que les divergences logarithmiques. Dans la suite, nous ne distinguerons donc pas les $\mathcal{Z}$ des $^{+}\mathcal{Z}_c$ déjà écrits.

Venons-en maintenant à la renormalisation logarithmique proprement dite. Considérons une chaîne d'aire brownienne S. En présence des interactions g_o et w la chaîne acquiert une nouvelle aire ^{e}S :

$$^{e}S \equiv d^{-1} \left\langle \left[\vec{r}(S) - \vec{r}(0)\right]^2 \right\rangle , \quad \text{(B.7)}$$

qui fournit une nouvelle échelle d'aire. Un facteur de renormalisation $\mathcal{X}_o$ est alors défini par [28]:

$$\mathcal{X}_o = {}^{e}S/S \quad . \quad \text{(B.8)}$$

Nous allons alors mesurer les aires dans cette nouvelle échelle physique. Considérons le troisième coefficient du viriel. D'après l'équation (2.22) du paragraphe (II.3), la pression osmotique a pour développement

$$\Pi/\beta = \mathcal{C} + \underline{\mathcal{A}}_2\, \mathcal{C}^2 + \underline{\mathcal{A}}_3\, \mathcal{C}^3 + \dots , \quad \text{(B.9)}$$

avec, au point thêta exactement

$$A_2 \equiv -\frac{{}^{+}Z_c(S,S)}{[{}^{+}Z_c(S)]^2} = 0$$

$$A_3 = -\frac{{}^{+}Z_c(S,S,S)}{[{}^{+}Z_c(S)]^3} \quad . \tag{B.10}$$

L'idée fondamentale de la renormalisation est de relier entre elles uniquement les quantités physiques. Utilisant alors l'aire physique (B.7), nous définissons un troisième coefficient du viriel renormalisé W [†]

$$A_3 = ({}^{e}S)^3 \, W/5! \quad , \tag{B.11}$$

où W est un nombre pur sans dimensions. Rassemblant les équations (B.8)(B.9) (B.11) nous obtenons

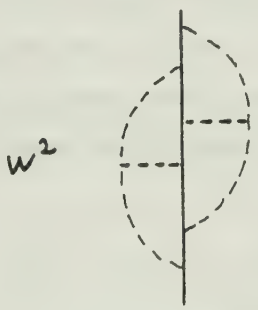
$$W/5! = -\frac{{}^{+}Z_c(S,S,S)}{[{}^{+}Z(S)]^3 S^3} \, x_0^{-3} \quad . \tag{B.12}$$

Développons maintenant W en puissances du paramètre w. Nous devons remarquer qu'en terme des divergences logarithmiques, nous avons aux premiers ordres

$${}^{+}Z(S) = 1 + O(w^2 \ln S/s_0) \quad .$$

$$x_0 = {}^{e}S/S = 1 + O(w^2 \ln S/s_0) \, . \tag{B.13}$$

On peut en effet vérifier que les premières divergences logarithmiques de ces deux quantités qui caractérisent une seule chaîne, proviennent du diagramme d'ordre deux :



Utilisant alors le développement (B.6) dans l'équation (B.12), nous pouvons écrire aux premiers ordres :

[†] Le coefficient 1/5! provient du choix des facteurs de symétrie de la théorie des champs.

$$\mathbb{W} = w - \frac{22}{(2\pi)^2}\,\frac{1}{5!}\,w^2 \ln S/s_0 + \cdots \quad . \tag{B.14}$$

On calcule alors la fonction W de Wilson définie par

$$W(\mathbb{W}) = S\,\frac{\partial}{\partial S}\,\mathbb{W} \quad . \tag{B.15}$$

D'après (B.14), on a

$$W(\mathbb{W}) = -\frac{22}{(2\pi)^2}\,\frac{1}{5!}\,w^2 + \cdots \quad ;$$

Soit en inversant le développement (B.14) :

$$W(\mathbb{W}) = -\frac{22}{(2\pi)^2\,5!}\,\mathbb{W}^2 + \cdots \quad . \tag{B.16}$$

L'idée fondamentale est que ce développement en série de puissances de $\mathbb{W}$ est régulier et ne contient plus de puissances de logarithmes. On peut donc intégrer le système d'équations (B.15)(B.16) :

$$-\frac{d\mathbb{W}}{\mathbb{W}^2} = \frac{(2\pi)^2\,5!}{22}\,\frac{dS}{S}$$

ce qui donne

$$\frac{1}{\mathbb{W}} = \frac{(2\pi)^2\,5!}{22}\,\ln S \quad + \text{constante} \quad . \tag{B.17}$$

Lorsque S est grand, nous trouvons que $\mathbb{W}$ est *petit*, ce qui justifie asymptotiquement l'arrêt de la série régulière (B.16) au premier ordre en $\mathbb{W}$. Le résultat (B.17) pour $\mathbb{W}$ montre que $\mathbb{W}$ est exactement identique à la fonction d'échelle w(S) du texte, obtenue à partir de la théorie des champs :

$$\mathbb{W} = w(S) = \frac{22}{(2\pi)^2\,5!}\,(\ln S)^{-1} + \cdots \quad . \tag{B.18}$$

Insérant ce résultat dans les équations (B.10)(B.11), nous trouvons, au point thêta, le développement de la pression osmotique :

$$\Pi\beta = \mathcal{C}\left(1 + \frac{1}{3.5!}\,\frac{22}{(2\pi)^2 5!}\,(\ln S)^{-1}\,{}^{e}S^{3}\,\mathcal{C}^{2} + \cdots\right) . \tag{B.19}$$

Ce résultat coïncide exactement avec le résultat (6.2)(6.5) obtenu par la méthode du groupe de renormalisation en théorie des champs, avec l'identification :

$${}^{e}S = \underline{P}(S)\,S = \chi_0\,S \quad . \tag{B.20}$$

REFERENCES

1. P.Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1971.

2. H.Yamakawa, Modern Theory of Polymer Solutions, Harper and Row, 1971.

3. P.G.de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1979.

4. W.Kuhn, Kolloid Z. 68 (1934) 2.
J.C. Le Guillou, J.Zinn-Justin, Phys.Rev. B21 (1980) 3976.

5. J.des Cloizeaux, J.Physique 31 (1970) 715.

6. C.Domb, Adv.Chem.Phys. 15 (1969) 229.

7. F.T.Wall, J.Erpenbeck, J.Chem.Phys. 30 (1959) 634.

8. J.M.Hammersley, Q.J.Math. (Oxford) 12 (1961) 250.

9. J.M.Hammersley, Q.J.Math. (Oxford) 12 (1961) 250 ; Sankhya : The Indian Journal of Statistics A25 (1963) 29, 269.
H.Kesten, J.Math.Phys. 4 (1963) 960 et 5 (1964) 1118.
P.W.Kasteleyn, Physica 29 (1963) 1329.

10. M.Fixman, J.Chem.Phys. 23 (1955) 1656.

11. S.F.Edwards, Proc.Phys.Soc. 88 (1966) 265.

12. S.F.Edwards, Proc.Phys.Soc. 85 (1965) 613.

13. L.P.Kadanoff, Physics 2 (1966) 263.

14. K.G.Wilson, M.E.Fisher, Phys.Rev.Lett. 28 (1972) 240.
K.G.Wilson, Phys.Rev.Lett. 28 (1972) 548.
K.G.Wilson, J.Kogut, Phys.Rep. 12C (1974) 2.

15. E.Brézin, J.C.Le Guillou, J.Zinn-Justin, Phase Transitions and Critical Phenomena, Vol.6, édité par Domb C. and Green M.S., Academic Press, 1976.

16. D.Amit, Field Theory, the Renormalization Group and Critical Phenomena, Mc Graw-Hill, 1978.

17. P.G.de Gennes, Phys.Lett. 38A (1972) 339.

18. J.des Cloizeaux, J.Physique 36 (1975) 281.

19. P.G.de Gennes, J.Physique Lettres 36 (1975) L.55.

20. L.D.Landau, Collected Papers of Landau, ed. par D.Ter Haar (1969), Pergamon Press, p.96-100 et p.193-216.

21. R.B.Griffiths, Phys.Rev.Lett. 24 (1970) 715.

22. M.J.Stephen, Phys.Lett. 53A (1975) 363.

23. M.Daoud, G.Jannink, J.de Physique 37 (1976) 973.

24. A.R.Khokhlov, J.de Physique 38 (1977) 845.

25. Y.Oono et T.Oyama, J.Phys.Soc.Japan 44 (1978) 301.

26. M.A.Moore, J.Phys. A10 (1977) 305.

27. P.G.de Gennes, J.de Physique Lettres 39 (1978) L.299 ; voir aussi la référence 3.

28. J.des Cloizeaux, J.de Physique Lett. 41 (1981) L151; J.de Physique 42 (1981) 635.

29. N.Wiener, Selected Papers, MIT Press, Cambridge, Mass. USA (1964).

30. F.Hausdorff, "Dimension und außeres Mass", Math.Ann. 79 (1919) 157.

31. S.J.Taylor, Zeitschrift für Wahrscheinlichkeitstheorie und verwandte Gebiete, 5 (1966) 247.

32. M.Aizenman, Phys.Rev.Lett. 47, 1 (1981).
J.Fröhlich", On the Triviality of $\lambda\phi_d^4$ Theories and the Approach to the Critical Point in $d \geq 4$ Dimensions", I.H.E.S. Preprint 1981.

33. I.Webman, J.L.Lebowitz, M.H.Kalos, Macromolecules 14 (1981) 1495.
K.Kremer, A.Baumgärtner, K.Binder, Institut für Festkörperforschung Jülich (1982), Preprint.

34. M.J.Westwater, Commun.Math.Phys. 72 (1980) 131 ; Commun.Math.Phys. 79 (1981) 53.

35. P.Assouad, C.R.Acad.Sc.Paris, Série Mathématiques, 288 (1979) 731.

36. K.Okano, E.Wada, K.Kurita, H.Hiramatsu, H.Fukuro, J.de Physique Lettres, 40 (1979) L.171.

37. K.Symanzik, in "Local Quantum Theory" édité par R.Jost, Academic Press, New-York, 1969.
V.J.Emery, Phys.Rev.B11 (1975) 239.
D.Jasnow, M.E.Fisher, Phys.Rev.B13 (1976) 1112.

38. J.C.Wheeler, S.J.Kennedy, P.Pfeuty, Phys.Rev.Lett. 45 (1980) 1748.

39. R.Cordery, Phys.Rev.Lett. 47 (1981) 457.

40. E.Riedel, F.Wegner, Phys.Rev. B7 (1973) 248.

41. M.J.Stephen, E.Abrahams, J.P.Straley, Phys.Rev. B12 (1975) 256.

42. M.Wohrer, Thèse de 3ème cycle, Université de Paris VI, 1976.

43. S.Havlin, D.Ben-Avraham, Preprint (1981), Dept.of Phys., Bar-Ilan Univ., Ramat-Gan Israel.

44. C.Domb, Polymer 15 (1974) 259.
D.C.Rapaport, J.Phys. A10 (1977) 637.

45. G.Ahlers, A.Kornblit, H.Guggenheim, Phys.Rev.Lett. 34 (1975) 1227.

46. S.F.Edwards, J.Phys. A8 (1975) 1670.
M.A.Moore, J.de Physique 38 (1977) 265.
M.A.Moore, G.F.Al Noaimi, J.de Physique 39 (1978) 1015.
J.des Cloizeaux, J.de Physique 41 (1980) 749 et 761.

47. L.Schäfer, T.A.Witten, J.de Physique 41 (1980) 459.

48. Voir par exemple H.Stanley "Phase Transitions and Critical Phenomena" Oxford Univ.Press, Londres, 1971.

ARTICLE 1

CHAINES POLYMERES ET CHAMP A ZERO COMPOSANTE

PHYSIQUE STATISTIQUE. — *Chaînes polymères et champ à zéro composante.* Note (*) de **Bertrand Duplantier,** transmise par Roger Balian.

On considère des chaînes polymères en interaction et un champ classique à n composantes, en formalisme d'intégrales fonctionnelles. Définissant le prolongement en nombre de composantes n, on montre directement que pour $n=0$ la théorie de champ décrit des chaînes polymères, et ce, quelles que soient les interactions.

Interacting polymer chains and a classical n-component field are considered, in the functional integral formalism. Continuation in n is defined and used to show directly that for $n=0$ the field theory describes polymer chains, this being true for any interaction.

On sait qu'un système de spins classique, ou plus généralement une théorie de champ, dont le nombre de composantes est n, décrivent pour $n=0$ la statistique de chaînes polymères ([1], [2]). L'analogie a été établie à l'aide de développements en diagrammes (*voir* la preuve élégante de [3]). Les démonstrations analytiques données jusqu'à présent ([4], [5]) ne peuvent être étendues au-delà du cas des interactions à deux monomères. [5]. Cette Note présente une démonstration analytique générale.

Description lagrangienne de chaines en interaction. — Considérons $\mathcal{M}$ chaînes polymères dans un grand volume. L'indice des chaînes est m. Chaque chaîne est décrite par la surface S_m, qui est proportionnelle à son rayon carré *brownien* : $(R_m^2)_{\text{brownien}} = dS_m$ (d : dimension d'espace). Ce paramètre S reste défini pour des chaînes continues, et nous décrirons la configuration d'une chaîne par un vecteur $\mathbf{r}_m(s_m)$, où $0<s_m<S_m$.

Écrivons *l'action effective* [6] associée à une configuration donnée $\{\mathbf{r}_m\}$, $m=1, \ldots, \mathcal{M}$, de l'ensemble des chaînes

$$\mathcal{A}(\{\mathbf{r}_1\}, \ldots, \{\mathbf{r}_{\mathcal{M}}\}) = \sum_{m=1}^{\mathcal{M}} \mathcal{A}_0(\{\mathbf{r}_m\}) + \mathcal{A}_1(\{\mathbf{r}_1\}, \ldots, \{\mathbf{r}_{\mathcal{M}}\}), \tag{1}$$

$$\mathcal{A}_0(\{\mathbf{r}_m\}) = \frac{1}{2}\int_0^{S_m} ds_m \left(\frac{\partial \mathbf{r}(s_m)}{\partial s_m}\right)^2, \tag{2}$$

$$\mathcal{A}_1(\{\mathbf{r}_1\}, \ldots, \{\mathbf{r}_{\mathcal{M}}\}) = \frac{1}{2}\sum_{m,m'=1}^{\mathcal{M}} \int_0^{S_m} ds_m \int_0^{S_{m'}} ds_{m'} \mathcal{V}[\mathbf{r}_m(s_m) - \mathbf{r}_{m'}(s_{m'})] \tag{3}$$

$$+\frac{1}{6}\sum_{m,m',m''=1}^{\mathcal{M}} \int_0^{S_m} ds_m \int_0^{S_{m'}} ds_{m'} \int_0^{S_{m''}} ds_{m''} \mathcal{W}[\mathbf{r}_m(s_m) - \mathbf{r}_{m'}(s_{m'}); \mathbf{r}_{m'}(s_{m'}) - \mathbf{r}_{m''}(s_{m''})] + \ldots$$

Nous avons écrit les premiers termes du développement de l'action $\mathcal{A}_1$ suivant le nombre de monomères en interaction.

La fonction de partition canonique des $\mathcal{M}$ chaînes est définie comme l'intégrale fonctionnelle ou de Wiener [7] :

$$\mathcal{Z}(S_1, \ldots, S_{\mathcal{M}}) = \int \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} d^d r_{2m}\, d^d r_{2m-1} \times \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \int_{(\mathbf{r}_{2m-1}, 0)}^{(\mathbf{r}_{2m}, S_m)} \mathcal{D}^d\{r_m\} \exp\left(-\mathcal{A}(\{\mathbf{r}_1\}, \ldots, \{\mathbf{r}_{\mathcal{M}}\})\right), \tag{4}$$

$\mathbf{r}_{2m-1}$, $\mathbf{r}_{2m}$ dénotent les positions des extrémités de la chaîne m.

Introduisons les densités

$$\chi(\mathbf{r})=\sum_{m=1}^{\mathscr{M}}\chi_m(\mathbf{r}),\qquad \chi_m(\mathbf{r})=\int_0^{S_m} ds_m\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_m(s_m)). \tag{5}$$

Considérons maintenant la fonctionnelle du champ χ :

$$\mathscr{A}_I(\{\chi\})=\frac{1}{2}\mathscr{V}\cdot\chi\cdot\chi+\frac{1}{6}\mathscr{W}\cdot\chi\cdot\chi\cdot\chi+\dots, \tag{6}$$

où les points représentent des intégrations sur toutes les variables d'espace. (3) se met sous la forme (6), qui peut être considérée comme le développement en puissances de χ d'une fonctionnelle générique $\mathscr{A}_I$.

Introduisons une source inhomogène et arbitraire $J(\mathbf{r})$, couplée à la densité $\chi(\mathbf{r})$. Alors existe l'identité

$$\exp-\mathscr{A}_I(\{\chi\})=\left[\exp-\mathscr{A}_I\left(\left\{\frac{\delta}{\delta J}\right\}\right)\right]\exp J\cdot\chi\Big|_{J=0}, \tag{7}$$

où l'opérateur $\mathscr{A}_I(\{\delta/\delta J\})$ est une fonctionnelle du champ d'opérateurs différentiels $\delta/\delta J(\mathbf{r})$.

Définissons, pour une chaîne, la fonction de Green :

$$\mathscr{G}_{\{J\}}(\mathbf{r}',\mathbf{r};S)=\int_{(\mathbf{r},0)}^{(\mathbf{r}',S)}\mathscr{D}^d\{r\}\exp(-\mathscr{A}_0(\{\mathbf{r}\})+J\cdot\chi). \tag{8}$$

Elle décrit le poids de probabilité d'une chaîne brownienne de surface S, dans le champ extérieur J, et dont les extrémités sont fixées en $\mathbf{r}$, $\mathbf{r}'$ [8].

En rassemblant (1), (4), (7) et (8), nous obtenons une nouvelle représentation de la fonction de partition :

$$\mathscr{Z}(S_1,\dots,S_{\mathscr{M}})=\left[\exp-A_I\left(\left\{\frac{\delta}{\delta J}\right\}\right)\right]\prod_{m=1}^{\mathscr{M}}\int d^dr'\,d^dr\,\mathscr{G}_{\{J\}}(\mathbf{r}',\mathbf{r};S_m)\Big|_{J=0} \tag{9}$$

Soit $\mathscr{G}_0$ la fonction de Green (8) en l'absence du champ J. En raison de l'identité

$$\exp\int_0^S ds\,J(\mathbf{r}(s))=1+\int_0^S ds'\,J(\mathbf{r}(s'))\exp\int_0^{s'} ds\,J(\mathbf{r}(s)),$$

la fonction de Green $\mathscr{G}_{\{J\}}$ satisfait à l'équation intégrale [8] :

$$\mathscr{G}_{\{J\}}(\mathbf{r}',\mathbf{r};S)=\mathscr{G}_0(\mathbf{r}',\mathbf{r};S)+\int_0^S ds\int d^dr''\,\mathscr{G}_{\{J\}}(\mathbf{r}',\mathbf{r}'';S-s)J(\mathbf{r}'')\mathscr{G}_0(\mathbf{r}'',\mathbf{r};s). \tag{10}$$

Considérons un *grand ensemble de chaînes polymères*. Deux moyennes y sont effectuées. Le nombre de chaînes de surface S dans un intervalle dS est $a(S)dS$. Une fugacité f^2 est de surcroît associée au nombre variable $\mathscr{M}$ de chaînes. Soit la grande fonction de partition

$$\mathscr{Q}(f)=1+\sum_{\mathscr{M}=1}^{\infty}\frac{f^{2\mathscr{M}}}{2^{\mathscr{M}}\mathscr{M}!}\int\prod_{m=1}^{\mathscr{M}}dS_m\,a(S_m)\mathscr{Z}(S_1,\dots,S_{\mathscr{M}}). \tag{11}$$

Nous définissons

$$G_{\{J\}}=\int dS\,a(S)\mathscr{G}_{\{J\}}, \tag{12}$$

et la grande fonction de partition s'écrit (éq. 9) :

$$\mathcal{Z}(f)=\left[\exp-\mathcal{A}_I\left(\left\{\frac{\delta}{\delta J}\right\}\right)\right]\exp\frac{1}{2}f^2\int d^dr'\,d^dr\,G_{\{J\}}(\mathbf{r}',\mathbf{r})\Big|_{J=0}. \tag{13}$$

Précisons les propriétés de $G_{\{J\}}$. Soit G_0 cette fonction pour $J=0$. Imposons au poids $a(S)$ la propriété $a(S)=a(S-s)a(s)$ (soit par exemple $a(S)=e^{-aS/2}$). D'après (10), la fonction de Green (12) satisfait à $G_{\{J\}}=G_0+G_{\{J\}}.J.G_0$, dans une notation évidente, d'où

$$G_{\{J\}}^{-1}=G_0^{-1}-J. \tag{14}$$

Champ classique a zero composante. — Nous considérons ici un champ classique $\varphi^j(\mathbf{x})$, où $j=1,\ldots,n$, et où $\mathbf{x}$ appartient à l'espace à d dimensions. Soit l'action associée

$$\mathcal{A}(\{\varphi\})=\mathcal{A}_0(\{\varphi\})+\mathcal{A}_I\left(\left\{\frac{(\varphi)^2}{2}\right\}\right)$$

où

$$\mathcal{A}_0(\{\varphi\})=\frac{1}{2}\sum_j\varphi^j.G_0^{-1}.\varphi^j.$$

G_0^{-1} est l'inverse opératoriel de la fonction de Green G_0. L'action $\mathcal{A}_I$ est la fonctionnelle (6) du champ $(\varphi)^2/2$, défini par

$$(\varphi)^2(\mathbf{x})=\sum_j[\varphi^j(\mathbf{x})]^2.$$

Soit la fonctionnelle génératrice

$$Z_{(n)}\{f\}=z_{(n)}^{-1}\int\mathcal{D}^n\{\varphi\}\exp(-\mathcal{A}(\{\varphi\})+f.\varphi), \tag{15}$$

où

$$z_{(n)}=\int\mathcal{D}^n\{\varphi\}\exp(-\mathcal{A}_0(\{\varphi\})).$$

$f^j(\mathbf{x})$ est un champ (magnétique) arbitraire, pris dans la direction 1 : $f^j=\delta_{j1}f$.

Nous définissons

$$Z_{(n)}\{f;J\}=z_{(n)}^{-1}\int\mathcal{D}^n\{\varphi\}\exp\left(-\mathcal{A}_0(\{\varphi\})+\frac{1}{2}J.(\varphi)^2+f.\varphi^{(1)}\right), \tag{17}$$

et écrivons (18) sous la forme

$$Z_{(n)}\{f\}=\left[\exp-\mathcal{A}_I\left(\left\{\frac{\delta}{\delta J}\right\}\right)\right]Z_{(n)}\{f;J\}\Big|_{J=0}. \tag{18}$$

Les intégrales fonctionnelles (16) et (17) sont en fait gaussiennes. Pour un ensemble discret de N sites α, une intégration gaussienne bien connue donne

$$\int\prod_{\alpha=1}^{N}d^n\varphi_\alpha\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_{j=1}^{n}\sum_{\alpha,\beta=1}^{N}\varphi_\alpha^jD_{\alpha\beta}\varphi_\beta^j+\sum_{\alpha=1}^{N}f_\alpha\varphi_\alpha^{(1)}\right]$$
$$=\left(\frac{(2\pi)^N}{\det D}\right)^{n/2}\exp\left[\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}f_\alpha(D^{-1})_{\alpha\beta}f_\beta\right]$$

sans ambiguïté si la matrice D est définie positive. L'intégrale se factorise *en n intégrales gaussiennes sur les* φ^j. Dans le cas du continu (17), le noyau intégral s'écrit :

$$D_{\{J\}}(x, y) = G_0^{-1}(x-y) - J(x)\delta(x-y),$$

ou, encore, d'après (14) : $D_{\{J\}} = G_{\{J\}}^{-1}$. De (17) (16), il vient

$$Z_{(n)}\{f; J\} = \left(\frac{\det G_{\{J\}}}{\det G_0}\right)^{n/2} \exp\left(\frac{1}{2} f . G_{\{J\}} . f\right). \tag{19}$$

Il est alors facile d'effectuer le prolongement analytique en $n = 0$. Des méthodes similaires ont été utilisées par H. E. Stanley [9 *a*] et M. E. Fisher [9 *b*] dans différents contextes (*voir* aussi [5]). En comparant (13) et (18)-(19), nous obtenons l'identité attendue

$$\mathcal{Z}(f) = Z_{(n)}\{f\}\big|_{n=0}.$$

Le passage d'une théorie lagrangienne classique à une théorie de champ est fait par l'intermédiaire du couplage de la densité classique χ et du champ $(\varphi)^2$ à une même source. Cette méthode pourrait être utile ailleurs, pour établir par exemple des développements Hartree-Fock systématiques.

La version anglaise est proposée au Journal de Physique-Lettres.

(*) Remise le 11 février 1980, acceptée le 25 février 1980.

[1] P. G. De Gennes, *Phys. Lett.*, 38A, 1972, p. 339.

[2] J. Des Cloizeaux, *J. Physique*, 36, 1975, p. 281.

[3] M. Daoud, J. P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot et P. G. de Gennes, *Macromolécules*, 8, 1975, p. 804 (appendix); G. Sarma, *Ill-Condensed Matter*, Les Houches, Session XXXI, 1978, North-Holland Publishing Company, 1979, p. 538, R. Balian et coll., éd.

[4] V. J. Emery, *Phys. Rev. B*, 11, 1975, p. 239.

[5] M. K. Kosmas, et K. F. Freed, *J. Chem. Phys.*, 68, 1979, p. 4878 (*see* Appendix A).

[6] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.*, 88, 1966, p. 265.

[7] Feynman et Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill Bock Company, 1965; F. W. Wiegel, *Phys. Rep.*, 16, n° 2, 1975, p. 57.

[8] S. F. Edwards, *J. Phys.*, A8, 1975, p. 1171.

[9] (*a*) H. E. Stanley, *Phys. Rev.*, 176, 1968, p. 718; (*b*) M. E. Fisher, *Phys. Rev. Lett.*, 30, 1973, p. 679.

Service de Physique théorique,
C.E.N., Saclay, B.P. n° 2, 91190 *Gif-sur-Yvette.*

ARTICLE 2

O(n) FIELD THEORY WITH n CONTINUOUS

AS A MODEL FOR EQUILIBRIUM POLYMERISATION

J. Phys. A: Math. Gen. 15 (1982) L127–L131. Printed in Great Britain

LETTER TO THE EDITOR

O(n) field theory with n continuous as a model for equilibrium polymerisation

B Duplantier and P Pfeuty†

Service de Physique Théorique, DPhT, CEN de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Received 19 November 1981

Abstract. A grand canonical ensemble of continuous chains and rings is introduced for describing polymerisation equilibrium like that of sulphur. We show its equivalence to O(n) field theory, with n continuous, $n \to 1$.

Equilibrium polymerisation of open polymer chains has been tentatively described by an n-vector lattice model, with $n \to 0$ (Wheeler *et al* 1980), with applications to liquid sulphur, and liquid sulphur solutions (Wheeler and Pfeuty 1981). However, for sulphur, the formation of large rings must be considered (Harris 1970). Lattice models of polymerisation including polymer loops have been very recently proposed (Pfeuty and Wheeler 1981, Rys and Helfrich 1982, Cordery 1981).

In the first two papers, an n-vector lattice model was proposed for *self-avoiding* chains and loops, with an anisotropy for l components among n. The rather odd limit $n \to 0$, l fixed, $0 < l \leqslant 1$, was taken. It was conjectured that (a) the critical behaviour should be that of an l-component model (Pfeuty and Wheeler 1981). In fact, for spin models on a lattice, like Sarma's (1978), the $n \to 0$ limit suppresses loops and crossings *at once*, which makes it unsuitable for self-avoiding loops on a lattice. The lattice model of Cordery (1981), on the other hand, involves chains and loops which can cross with a finite interaction energy E_{cell}. For a unique particular choice of E_{cell} the model happens to map onto the Ising model, and (b) corresponds therefore to the limit $n = l = 1$. This model presents two difficulties. For a different E_{cell}, it is no longer exactly an Ising model, and (c) the concentration of rings at equilibrium cannot be obtained from it.

In this Letter, we consider a continuous mathematical model of open chains and closed rings with any interaction between them. It represents infinitely thin polymers in solution. The polymerisation equilibrium is governed by three chemical potentials, associated with the number of polymerised links, the number of chains and the number of rings. Using functional integrals (Duplantier 1980), we show that this model is identical to an O(n) field theory, where n is a continuous variable. This proves conjecture (a), where $l \equiv n$. A physical argument (for sulphur for instance) leads to the limit $n \to 1$ near the polymerisation point and this agrees with (b). Lastly, the concentration of rings is given by differentiating with respect to n, and this solves (c).

† Laboratoire de Physique des Solides, Université de Paris-Sud 91405 Orsay, France.

0305-4470/82/030127+05$02.00 © 1982 The Institute of Physics

The grand canonical partition function $\mathcal{Q}$ of the system of continuous chains and rings at polymerisation equilibrium is defined by

$$\mathcal{Q}(n, a, h) = 1 + \sum_{\mathcal{M}=1}^{\infty} \frac{h^{2\mathcal{M}}}{\mathcal{M}!} \sum_{\mathcal{L}=1}^{\infty} \frac{n^{\mathcal{L}}}{\mathcal{L}!} \int_0^{\infty} \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \mathrm{d}S_m \exp(-aS_m)$$

$$\times \int_0^{\infty} \prod_{l=1}^{\mathcal{L}} \mathrm{d}S_l' \exp(-aS_l') + {}^{+}\mathcal{Z}(S_1, \ldots, S_{\mathcal{M}}; S_1' \ldots, S_{\mathcal{L}}') \tag{1}$$

where ${}^{+}\mathcal{Z}$ is the regularised partition function, with the proper symmetry factors, of an interacting system of $\mathcal{M}$ continuous chains and $\mathcal{L}$ continuous polymer rings, of Brownian areas S_m and S_l' (for chains made of N discrete links of length l, $S \equiv Nl^2$). $\mathcal{Q}$ yields the average total Brownian area $\langle S \rangle$, the average number $\langle \mathcal{M} \rangle$ of polymer chains, and the average number $\langle \mathcal{L} \rangle$ of rings:

$$\langle S \rangle = \frac{\partial}{\partial a} \ln \mathcal{Q}, \qquad \langle \mathcal{M} \rangle = \frac{h}{2} \frac{\partial}{\partial h} \ln \mathcal{Q}, \qquad \langle \mathcal{L} \rangle = n \frac{\partial}{\partial n} \ln \mathcal{Q}. \tag{2}$$

Dimensionally (see below), $[n] = l^0$, $[a] = l^{-2}$, $[h] = l^{-1}$. The fugacities e^{-a}, n, h^2 correspond (up to dimensional factors due to the continuous limit) to *Gibbs factors* $\exp(-\Delta F/kT)$, where the ΔF measure the different polymerisation chemical steps (see for instance, Pfeuty and Wheeler (1981)). In the present model, we simply assume e^{-a}, n, h^2 to be functions of T such that

$$a(T) \to a_c^+ \qquad \text{for } T \to T_c^-, \tag{3}$$

$$n(T) \to 1 \qquad \text{for } T \to T_c^-, \tag{4}$$

where $a(T)$ is a decreasing function of T, T_c is the critical polymerisation temperature and a_c the critical value of 'a' such that $\langle S \rangle = \infty$. Equation (4) is a physical assumption: the probability of opening a ring to form a chain, h^2/n, equals that of cutting a chain into two chains, $\langle h^2 \rangle / h^2$. This holds for very long rings and chains and thus near T_c, where the polymerised objects are very long.

Considering (1) as a mathematical object by itself, we show now that it is exactly equal to the partition function of an O(n) field theory.

Consider first for simplicity one continuous polymer chain and one continuous closed loop, of Brownian areas S and S'. Their configurations in d-dimensional space are given by vectors $\boldsymbol{r}(s)$, $0 \leqslant s \leqslant S$, and $\boldsymbol{r}'(s)$, $0 \leqslant s \leqslant S'$, with $\boldsymbol{r}'(0) \equiv \boldsymbol{r}'(S')$. The action (or energy) associated with the configuration $\{\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'\}$ reads

$$A\{\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'\} = A_0\{\boldsymbol{r}\} + A_0\{\boldsymbol{r}'\} + A_{\mathrm{I}}\{\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'\}, \tag{5}$$

$$A_0\{\boldsymbol{r}\} \equiv \int_0^S \mathrm{d}s \left(\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}(s)}{\mathrm{d}s} \right)^2, \tag{6}$$

$$A_{\mathrm{I}}\{\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'\} \equiv \tfrac{1}{2} \int_0^S \mathrm{d}s \int_0^S \mathrm{d}s'\, \mathcal{V}[\boldsymbol{r}(s) - \boldsymbol{r}(s')]$$

$$+ \tfrac{1}{2} \int_0^{S'} \mathrm{d}s \int_0^{S'} \mathrm{d}s'\, \mathcal{V}[\boldsymbol{r}'(s) - \boldsymbol{r}'(s')] + \int_0^S \mathrm{d}s \int_0^{S'} \mathrm{d}s'\, \mathcal{V}[\boldsymbol{r}(s) - \boldsymbol{r}'(s')]. \tag{7}$$

A_0 is the elastic energy of continuous chains or loops and A_{I} represents the interactions. Potentials more general than the excluded volume interaction $\mathcal{V}$, like three-body potentials, etc, can be treated by the same method (Duplantier 1980). The regularised

partition function ${}^{+}\mathcal{Z}$ is defined by the functional integral

$$ {}^{+}\mathcal{Z}(S, S^{\cdot}) = \frac{1}{2\times 2S^{\cdot}} \mathcal{Z}_0^{-1}(S)\mathcal{Z}_0^{-1}(S^{\cdot}) \int \mathrm{d}^d\{r\}\, \mathrm{d}^d\{r^{\cdot}\}\, \delta[r^{\cdot}(0) - r^{\cdot}(S^{\cdot})] \exp(-A\{r, r^{\cdot}\}) \tag{8} $$

where the normalisation factor $\mathcal{Z}_0$ of a free chain or loop reads $\mathcal{Z}_0(S) \equiv V^{-1} \int \mathrm{d}^d\{r\} \exp(-A_0\{r\})$, V being the total volume. A first factor $\frac{1}{2}$ corresponds to the exchange of the extremities of a chain, while the factor $1/2S^{\cdot}$ corresponds to the continuous cyclic invariance of a ring along itself and to the two possible orientations of the ring. The regularised partition function ${}^{+}\mathcal{Z}(S_1, \ldots, S_{\mathcal{M}}; S_1^{\cdot}, \ldots, S_{\mathcal{L}}^{\cdot})$ of $\mathcal{M}$ chains and $\mathcal{L}$ rings is defined as in (8), with a symmetry factor $2^{-\mathcal{M}} 2^{-\mathcal{L}} \prod_{l=1}^{\mathcal{L}} (S_l^{\cdot})^{-1}$. At the polymerisation equilibrium, there are no topological constraints for rings, which can be linked or not (at $d = 3$), and the whole phase space is accessible in (8).

For an arbitrary source field $J(x)$ (Duplantier 1980), define the Green function $\mathcal{G}_J$ of a chain of Brownian area S, the extremities of which are fixed at x and y:

$$ \mathcal{G}_J(x, y; S) \equiv \mathcal{Z}_0^{-1}(S) \int \mathrm{d}^d\{r\}\, \delta[r(0) - x]\, \delta[r(S) - y] \exp\left(-A_0\{r\} + \int_0^S \mathrm{d}s\, J[r(s)] \right). \tag{9} $$

Taking the trace of (9), $\mathrm{Tr}\, \mathcal{G}_J \equiv \int \mathrm{d}^d x\, \mathcal{G}_J(x, x; S^{\cdot})$, gives the partition function of a ring (without the symmetry factor). Following the method used in Duplantier (1980), one can show that (8) takes the very simple form

$$ {}^{+}\mathcal{Z}(S, S^{\cdot}) = \left[\exp\left(-A_{\mathrm{I}}\left\{ \frac{\partial}{\partial J} \right\} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \int \mathrm{d}^d x\, \mathrm{d}^d y\, \mathcal{G}_J(x, y; S)(2S^{\cdot})^{-1}\, \mathrm{Tr}\, \mathcal{G}_J(S^{\cdot})|_{J=0} \tag{10} $$

where $A_{\mathrm{I}}\{\partial/\partial J\}$ is the functional of the differentiation operator $\partial/\partial J$:

$$ A_{\mathrm{I}}\left\{ \frac{\partial}{\partial J} \right\} \equiv \tfrac{1}{2} \int \mathrm{d}^d x\, \mathrm{d}^d y\, \mathcal{V}(x - y) \frac{\partial}{\partial J(x)} \frac{\partial}{\partial J(y)}. $$

This operator reconstructs the interaction A_{I} by acting on the chains and loops coupled to exterior field J. The regularised partition function of $\mathcal{M}$ chains and $\mathcal{L}$ closed loops is given in the same way by

$$ \begin{aligned} &{}^{+}\mathcal{Z}(S_1, \ldots, S_{\mathcal{M}}; S_1^{\cdot}, \ldots, S_{\mathcal{L}}^{\cdot}) \\ &\quad = \left[\exp\left(-A_{\mathrm{I}}\left\{ \frac{\partial}{\partial J} \right\} \right) \right] \frac{1}{2^{\mathcal{M}}} \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \int \mathrm{d}^d x\, \mathrm{d}^d y\, \mathcal{G}_J(x, y; S_m) \\ &\quad\quad \times \frac{1}{2^{\mathcal{L}}} \prod_{l=1}^{\mathcal{L}} (S_l^{\cdot})^{-1}\, \mathrm{Tr}\, \mathcal{G}_J(S_l^{\cdot}) \Big|_{J=0}. \end{aligned} \tag{11} $$

One must notice that the functional of $\partial/\partial J$ acts on a term which is *completely factorised* in terms of the $\mathcal{M}$ chains and the $\mathcal{L}$ loops.

In order to calculate (1) we introduce the Laplace transform of (9)

$$ G_J = \int_0^{\infty} \mathrm{d}S\, \mathrm{e}^{-aS} \mathcal{G}_J, \tag{12} $$

and for a ring, the Laplace transform of the partition function

$$ z_J = \int_0^{\infty} \mathrm{d}S^{\cdot}\, \mathrm{e}^{-aS^{\cdot}} S^{\cdot -1}\, \mathrm{Tr}\, \mathcal{G}_J(S^{\cdot}). \tag{13} $$

This last integral is naturally logarithmically divergent for $S^* \to 0$ and is regularised by some mean. In particular, a suitable regularisation is provided by introducing a minimal Brownian area s_0 for a loop and replacing $\int_0^\infty \mathrm{d}S^*$ by $\int_{s_0}^\infty \mathrm{d}S^*$.

Inserting (11), (12), (13) into (1) gives immediately

$$\mathcal{Q}(n, a, h) = \left[\exp\left(-A_I\left\{\frac{\partial}{\partial J}\right\}\right)\right] \exp\left(\tfrac{1}{2}h^2 \int \mathrm{d}^d x\, \mathrm{d}^d y G_J(x, y) + \frac{n}{2} z_J\right)\Big|_{J=0}. \tag{14}$$

G_J can be calculated directly with the help of definitions (12), (9). It is also well known from the correspondence between $n = 0$ field theory and polymer chain theory (de Gennes 1972, des Cloizeaux 1975, Emery 1975). We have, in the sense of integro-differential operators (Duplantier 1980),

$$G_J(x, y) = (-\Delta + a - J(x)\,\delta(x - y))^{-1} \tag{15}$$

where Δ is the Laplacian $\Delta = \partial/\partial x_1^2 + \cdots + \partial/\partial x_d^2$. For $J = 0$, one recovers the propagator of a free field. The factor z_J, (13), satisfies $\mathrm{d}z_J/\mathrm{d}a = -\mathrm{Tr}\, G_J$, and integrating (15) formally with respect to 'a' gives

$$z_J = \mathrm{Tr} \ln G_J \tag{16}$$

(a more refined calculation of z_J, (13), with the minimal area s_0, gives for $s_0 \to 0$, $z_J = -CV + \mathrm{Tr} \ln G_J/s_0$ (C: Euler's constant)).

We finally find for the grand partition function $\mathcal{Q}$ (14), using $\exp(\mathrm{Tr} \ln G) = \det G$,

$$\mathcal{Q} = \left[\exp\left(-A_I\left\{\frac{\partial}{\partial J}\right\}\right)\right](\det G_J)^{n/2} \exp\left(\tfrac{1}{2}h^2 \int \mathrm{d}^d x\, \mathrm{d}^d y\, G_J(x, y)\right)\Big|_{J=0}. \tag{17}$$

Consider now an O(n) field theory given by the action

$$A\{\varphi\} = \tfrac{1}{2} \sum_{j=1}^{n} \int \mathrm{d}^d x\, \varphi_j(x)(-\Delta + a)\varphi_j(x) + \tfrac{1}{2} \int \mathrm{d}^d x\, \mathrm{d}^d y\, \varphi^2(x) \mathcal{V}(x - y) \varphi^2(y), \tag{18}$$

where $\varphi^2 \equiv \sum_{j=1}^n (\varphi_j)^2$. The partition function of this field theory, in an external field $h_j = \delta_{j1} h$, in the $j = 1$ direction, is defined by

$$Z_n(a, h) \equiv \int \mathrm{d}^n\{\varphi\} \exp\left(-A\{\varphi\} + h \int \mathrm{d}^d x\, \varphi^1(x)\right). \tag{19}$$

Introducing a source field $J(x)$ associated with the squared field $\varphi^2(x)$ (Fisher 1973), it has been shown (Duplantier 1980) that Z_n has exactly the form (17).

Thus we have

$$\mathcal{Q}(n, a, h) = Z_n(a, h) \tag{20}$$

where n can be a *continuous* variable.

Remarks

(1) Symmetry factors are essential. For a loop (factor $1/2S^*$), factor $1/S^*$ in (13) gives the logarithm in (16), and factor $\frac{1}{2}$ leads to the exponent $n/2$ in (17).

(2) The proof is quite general. In the physical case of polymerisation of sulphur, one takes at the end h small and $n \to 1$. One could generalise to $0 < n < 1$ by considering the formation of loops as less probable than that of chains.

A possible check is provided by the specific heat measurements for liquid sulphur (West 1959, Feher *et al* 1971). Near a critical point, the specific heat C is given by

$$C^{\pm} = A^{\pm}(|T - T_c|/T_c)^{-\alpha(n)} + B \tag{21}$$

where A^+ corresponds to T_c^- and A^- to T_c^+. $A^+/A^-(n)$ and $\alpha(n)$ are universal and known (Bervillier 1976). The measurements cited above are not precise enough for distinguishing between $\alpha(0) = 0.236$ and $\alpha(1) = 0.166$. Cordery's fit for $n = 1$ is reasonably good, but too high a value for $n = 1$, $A^+/A^- \approx 0.6$, seems to have been taken. For $A^+/A^- \approx 0.5$ with $n = 1$, a value consistent with ε expansions (Bervillier 1976), and with a tentative inclusion of corrections to scaling (Chang and Houghton 1980), the fit is slightly less good, especially below T_c, where A^+ seems to be slightly higher than the theoretical prediction. Because $A^+/A^- \sim n$ one could even be tempted to take a value of n slightly higher than 1; however, more precise measures near the polymerisation temperature are certainly needed.

From a theoretical point of view, we have proved the isomorphism of a grand canonical set of *continuous chains* and *rings* to an O(n) field theory, where n is continuous and can be differentiated. This relates mathematically a model of equilibrium polymerisation to standard field theory. Conversely, the latter can always be interpreted in terms of chains and rings. One could for instance derive exact results for chains and rings at $d = 1$ from the exact solution for the O(n) model at $d = 1$ (Balian and Toulouse 1974). The model presented here can also be related to field theoretic models for branched polymers (Lubensky and Isaacson 1981).

We thank J Wheeler for interesting discussions, in particular about the physical argument leading to equation (4).

References

Balian R and Toulouse G 1974 *Ann. Phys.* **83** 28
Bervillier C 1976 *Phys. Rev.* B **14** 4964
Chang M C and Houghton A 1980 *Phys. Rev.* B **21** 1881
des Cloizeaux J 1975 *J. Physique* **36** 281
Cordery R 1981 *Phys. Rev. Lett.* **47** 457
Duplantier B 1980 *C.R. Acad. Sci.* **290B** 199
Emery V J 1975 *Phys. Rev.* B **11** 239
Feher F, Gorber G P and Lutz H D 1971 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **382** 135
Fisher M E 1973 *Phys. Rev. Lett.* **30** 679
de Gennes P G 1972 *Phys. Lett.* **38A** 339
Harris R E 1970 *J. Phys. Chem.* **74** 3102
Lubensky T C and Isaacson J 1981 *J. Physique* **42** 175
Pfeuty P and Wheeler J C 1981 *Phys. Lett.* **84A** 493
Rys F and Helfrich W 1982 *J. Phys. A: Math. Gen.* **15** 599
Sarma G 1978 *Ill-Condensed Matter, Les Houches XXXI* (Amsterdam: North-Holland) ed R Balian *et al* p 538
West E D 1959 *J. Am. Chem. Soc.* **81** 29
Wheeler J C, Kennedy S J and Pfeuty P 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 1748
Wheeler J C and Pfeuty P 1981 *Phys. Rev. Lett.* **46** 1409

ARTICLE 3

TRICRITICAL PROPERTIES OF POLYMER CHAINS IN A POOR SOLVENT

Classification
Physics Abstracts
05.20 — 36.20

Tricritical properties of polymer chains in a poor solvent

B. Duplantier

Division de la Physique, Service de Physique Théorique, CEN Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif sur Yvette, France

(*Reçu le 22 avril 1980, accepté le 4 juillet 1980*)

Résumé. — Les propriétés des polymères en solution dans le domaine θ sont déduites d'une théorie lagrangienne, semblable à celle d'un point tricritique en mécanique statistique. Des lois d'échelles nouvelles logarithmiques sont établies pour la pression osmotique et le rayon moyen des chaînes. La courbe de coexistence de chaînes infinies est déterminée. La théorie tricritique prédit pour cette courbe une pente nulle à l'origine.

Abstract. — The properties of polymer solutions in the θ-domain are deduced from a Lagrangian theory, similar to that of a tricritical point in statistical mechanics. New logarithmic scaling laws are established for the osmotic pressure and the mean radius of the chains. The coexistence curve for infinite chains is determined. The tricritical theory predicts for this curve a zero slope at the origin.

1. **Introduction.** — The critical properties of long polymer chains in a good solvent [1, 2] have been predicted successfully from Lagrangian field theories of the *Wilson* type. However, chains in a poor solvent (θ-domain) have different renormalization properties, related to tricritical phenomena [3]. A general study of tricriticality in a θ-solvent, after that of criticality in a good solvent, is thus necessary. Some partial results have been obtained in this direction [4, 5, 6, 7], mainly restricted to the single chain case. We establish here the scaling properties of chain solutions in the whole θ-domain. For this purpose, we represent a grand ensemble of chains [2] in a poor solvent by a tricritical Lagrangian field theory with an external field [8]. Its properties are obtained from a renormalization group method [9, 10], the details of which will be given elsewhere.

2. **Lagrangian theory.** — Let us consider continuous polymer chains in a large box of volume V. The chains are characterized by a parameter S, their Brownian *surface*, defined by $(R^2)_{\text{Brownian}} = d.S$ (d = space dimension). For chains made of N links : $S = Nl^2$, where l is a length.

In a poor solvent, the scaling properties of chains can be determined by considering two effective interactions [3], which we will take to be local : the pair interaction $V(x-y) = g\delta(x-y)$ and the three-monomer interaction

$$W(x-y, y-z) = w\delta(x-y)\,\delta(y-z), \quad w>0 \quad \text{(Fig. 1)}.$$

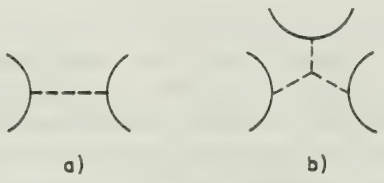


Fig. 1. — The two-monomer (a) and three-monomer (b) interaction vertices.

A cut-off is also necessary : a minimal Brownian surface s is supposed to separate two interaction points along a same continuous chain.

A grand ensemble of polymer chains [2] can then be described by the action [8] :

$$A\{\varphi\} = \int \mathrm{d}^d x \left\{ \frac{1}{2}\sum_{i,j}[\partial_i\varphi^j(x)]^2 + \frac{1}{2}a\sum_j[\varphi^j(x)]^2 + \frac{1}{8}g\sum_{j,l}[\varphi^j(x)]^2[\varphi^l(x)]^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2^3\,3\,!}w\sum_{j,l,m}[\varphi^j(x)]^2[\varphi^l(x)]^2[\varphi^m(x)]^2 + h\varphi^1(x) \right\} \qquad (1)$$

$\varphi^j(x)$ is a n-component field, $j = 1, ..., n$. a is a chemical potential associated with the Brownian surface S of the chains. h^2 is a fugacity associated with the number of chains. For polymer chains : $n \to 0$ [1].

The free energy of the grand ensemble is then [2, 8]

$$W(h) = V^{-1} \ln \int D^n \{ \varphi \} \exp(- A \{ \varphi \}) .$$

The grand potential $\Gamma(f)$ is the Legendre transform of $W(h)$, where f and h are conjugate variables. Then the chain concentration C_p, the monomer *concentration* $C = C_m l^2$, and the osmotic pressure are given by [2]

$$C = C_p S = 2 \frac{\partial}{\partial a} \Gamma(f) ; \tag{2a}$$

$$C_p = \frac{1}{2} f \frac{\partial}{\partial f} \Gamma(f) ; \tag{2b}$$

$$\Pi\beta = f \frac{\partial}{\partial f} \Gamma(f) - \Gamma(f) , \tag{2c}$$

where S is the mean surface per chain. The mean square end to end distance of a chain is

$$R^2 = 2 d \frac{\partial \Gamma_\dagger^{(2)}}{\partial k^2} (o ; f) / \Gamma_\dagger^{(2)}(o ; f) \tag{3}$$

where $\Gamma_\dagger^{(2)}(k ; f)$ is the transverse vertex function [11], in the momentum space, associated with (1).

At a tricritical point, the vertex functions of rank 2 and 4 vanish at zero momenta. One can check that it corresponds to an infinite chain system with a vanishin second virial coefficient [3]. The excluded volume parameter has there the value g_θ ($g_\theta < 0$). $b = g - g_\theta$ measures the deviations from the θ-line. For a temperature T near θ :

$$b = g - g_\theta \cong A \left(\frac{T - \theta}{\theta} \right) , \tag{4}$$

where A is a coefficient.

$\Gamma(f)$ can be calculated from (1) by a loop-expansion. This reads, to the one-loop order [12]

$$\Gamma(f) = \Gamma_0(f) - \frac{1}{12 \pi} \left[\left(\frac{\partial^2 \Gamma_0(f)}{\partial f^2} \right)^{3/2} - \left(\frac{1}{f} \frac{\partial \Gamma_0(f)}{\partial f} \right)^{3/2} \right] \tag{5}$$

$$\Gamma_0(f) = \frac{1}{2} a f^2 + \frac{1}{8} g f^4 + \frac{1}{48} w f^6 . \tag{6}$$

We set $n = 0$. To compute (3), one needs also the one-loop relations :

$$\Gamma_\dagger^{(2)}(o ; f) = \frac{1}{f} \frac{\partial}{\partial f} \Gamma(f) \tag{7a}$$

$$\frac{\partial \Gamma_\dagger^{(2)}}{\partial k^2} (o ; f) = 1 + \frac{1}{12 \pi} f^{-2} \left[\left(\frac{\partial^2 \Gamma_0(f)}{\partial f^2} \right)^{1/2} - \left(\frac{1}{f} \frac{\partial \Gamma_0(f)}{\partial f} \right)^{1/2} \right] \left[\left(\frac{1}{f} \frac{\partial}{\partial f} f \frac{\partial \Gamma_0(f)}{\partial f} \right) \right]^{-1} . \tag{7b}$$

The loop-expansion, computed using the parameters b, w, s, breaks down in the vicinity of a tricritical point, as it breaks down in the critical limit of very long chains. However, the renormalization group method [9], establishes the existence of a transformation, parametrized by a variable m :

$$(b, w, s) \to (b(m), w(m), ms) , \tag{8}$$

which leaves $\Gamma(f)$ invariant. $b(m)$, $w(m)$ are certain functions of m, and obey the conditions $b(1) = b$, $w(1) = w$ (1). The loop-expansion is valid if the coupling constants on the r.h.s. of (8) are taken at some particular large value of m, which depends on the concentration range. In the limit $m \to \infty$, one can determine the functions $b(m)$, $w(m)$ [9, 10] :

$$w(m) \cong L(m) , \quad b(m) \cong b w^{-p} L^p(m) , \quad p = 4/11 , \tag{9a}$$

with

$$L(m) = \frac{16 \pi^2}{11} \frac{1}{|\ln m|} . \tag{9b}$$

One should note that the asymptotic behaviour of $w(m)$ is independent of w. This regime is reached if [9, 10]

$$1 \ll w \ln m . \tag{10}$$

Let us now discuss the determination of the optimal value of m. There are two cases :

a) *Dilute solutions.* — The chains are characterized by the mean surface S. The scale ms is fixed at $ms \cong S$. Thus :

$$L(m) \cong L(Ss^{-1}) . \tag{11}$$

A more precise evaluation would add a constant term to the logarithm : this constant is not universal. According to (10), long chains in dilute solutions are tricritical if [4]

$$1 \ll w \ln Ss^{-1} . \tag{12}$$

(1) a, f are also transformed under the action of the renormalization group into $a(m)$, $f(m)$, not explicitly used here.

b) *Semi-dilute solutions.* — The condition is, say, $C_p R^3 > 1$. Near θ : $R^2 \sim S$, and thus $CS^{1/2} > 1$. For a given concentration C, we may define the correlation surface $\tilde{S}$, ($\tilde{S} < S$) along which the chains behave as in a dilute solution, by

$$C\tilde{S}^{1/2} \cong 1 . \tag{13}$$

The chains retain their tricritical behaviour on this scale $\tilde{S}$, and, as in (11), we set $ms \cong \tilde{S}$, and

$$L(m) \cong L(\tilde{S}s^{-1}) .$$

$\tilde{S}$ is smaller than S but must still be much larger than the minimal surface s. More precisely, the tricritical condition is (Eq. (10)) $1 \ll w \ln \tilde{S}s^{-1}$. Using (13), (9*b*), we obtain

$$L(m) \cong L(C^2 s) , \tag{14}$$

$$1 \ll w \,|\ln C^2 s\,| \quad \text{with} \quad C^2 s \ll 1 . \tag{15}$$

Thus, polymeric liquids ($C^2 s \cong 1$) are not expected to exhibit a tricritical behaviour.

3. **Dilute solution near their flory point.** — One can see from (2*a*) and (6) that $C \cong f^2$. Then using also (2*b*), the dilute solution condition $C^2 \ll S^{-1}$ becomes $f^4 \ll a$. In this limit $f \to 0$, $\Gamma(f)$ (Eq. (5)) may be expanded in powers of f (or C). Eliminating the variables a, f in the eq. (2) gives the one-loop expansion for Π :

$$\Pi\beta = C_p + \frac{1}{8} b(m)\, C^2 + \frac{1}{24} w(m)\, C^3 - \frac{1}{16\,\pi} w(m) \left(\frac{S}{2}\right)^{-1/2} C^2 , \tag{16}$$

where the m-dependent parameters (8) are used. The square radius (3) is computed by expanding (5), (7) in powers of f, and reads :

$$R^2 = dS \left\{ 1 + \frac{7^2}{2^6\, 11\, \pi^2} w(m) + \frac{1}{8\,\pi} \left(\frac{S}{2}\right)^{1/2} \times \left[b(m) + \frac{1}{2} w(m)\, C \right] \right\} . \tag{17}$$

Actually, the first correction, proportional to $w(m)$ is obtained at the two-loop level only. Using eqs. (9*a*), (11) :

$$\Pi\beta = C_p + \left[\frac{1}{8} b w^{-p} L^p(S) - \frac{1}{16\,\pi} L(S) \left(\frac{S}{2}\right)^{-1/2} \right] C^2 + \frac{1}{24} L(S)\, C^3 \tag{16a}$$

$$R^2 \cong 3\, S \left\{ 1 + \frac{7^2}{2^6\, 11\, \pi^2} L(S) + \frac{1}{8\,\pi} \left(\frac{S}{2}\right)^{1/2} \left[b w^{-p} L^p(S) + \frac{1}{2} L(S)\, C \right] \right\} , \tag{17a}$$

where $L(S) = \dfrac{16\,\pi^2}{11} (\ln Ss^{-1})^{-1}$. The scaling laws (16*a*), (17*a*) are universal on the θ-line $b = 0$. M. J. Stephen [4] has found a similar first correction term in (17*a*) but with a different coefficient [13].

For finite chains of surface S, we define two effective θ temperatures : T_S, where the second virial term in (16*a*) vanishes, and T_S' where, in the limit $C \to 0$, $R^2 = 3\,S$ exactly. Then, using (4), (9*b*) :

$$A\theta^{-1} \,|\, T_S - \theta \,| \sim A\theta^{-1} \,|\, T_S' - \theta \,| \sim w^p\, S^{-1/2} (\ln S)^{p-1} \tag{18}$$

where $p - 1 = -7/11$, and $T_S' < \theta < T_S$.

The size of the tricritical domain can be estimated with the help of figure 2. The scaled contribution for *a*) is of order $Sb^2(m)$, while that for *b*) is proportional to $w(m)$. Tricritical behaviour occurs when

$$Sb^2(m) \ll w(m) . \tag{19}$$

Using eqs. (9), (4) :

$$A\theta^{-1} \,|\, T - \theta \,| \ll w^p\, S^{-1/2} (\ln S)^{p-1/2} , \qquad p - 1/2 = -3/22 . \tag{19a}$$

This tricritical range of temperature (Fig. 3, region D) agrees with a similar result by P. G. de Gennes [7] (see also Ref. [6]). (18) is consistent with (19*a*).

Let us finally make precise the dilute solution condition. This condition is that in (16*a*), the perfect gas term dominates the three-chain term (the second virial term being neglected in the θ-domain). Thus :

$$C < (\ln S)^{1/2}\, S^{-1/2} . \tag{20}$$

4. **Semi-dilute solutions.** — When S is too large to satisfy (20), we are in the regime of semi-dilute solutions. According to (20), the correlation surface $\tilde{S}$ (Eq. (13)) is more precisely estimated by

$$C \,|\ln C^2 s\,|^{-1/2}\, \tilde{S}^{1/2} \cong 1 . \tag{13a}$$

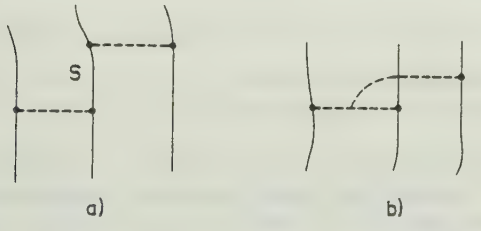


Fig. 2. — Comparison of the three-chain interactions induced by two- and three-monomer interactions.

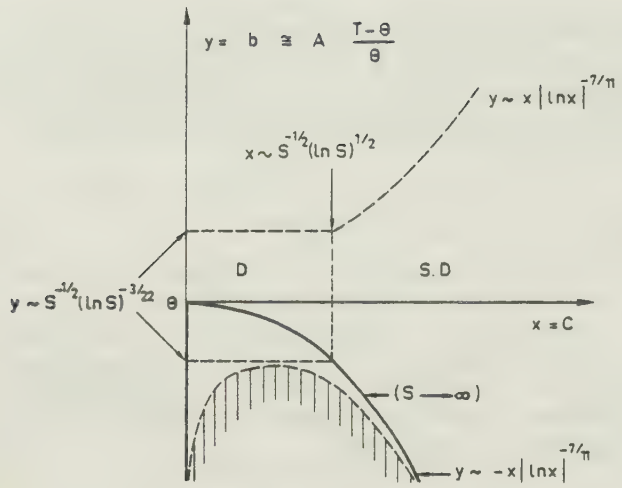


Fig. 3. — The tricritical Flory domain for a solution of chains of surface $S = Nl^2$ (dotted lines). D = dilute, S.D. = semi-dilute. Coexistence curve for finite S has been drawn on the figure but its precise form has not been calculated. We know only the shape of the coexistence curve when $S \to \infty$ (solid line).

The limit $S \to \infty$, C constant, belongs to the semi-dilute range. Here it is no longer possible to expand $\Gamma(f)$ in powers of f. Instead, we note that (2), (6) give at first-order

$$f^{-1} \frac{\partial}{\partial f} \Gamma_0(f) = (S/2)^{-1} .$$

Therefore the semi-dilute range will be characterized by

$$f^{-1} \frac{\partial \Gamma_0}{\partial f} \to 0 .$$

In this limit, eqs. (2), (5), (6) give the one-lopp expansions

$$\Pi\beta = C_p + \frac{1}{8} b(m)\, C^2 + \frac{1}{24} w(m)\, C^3 + \delta\Pi\beta , \quad (21)$$

where

$$\text{(i)} \quad \delta\Pi\beta \cong - \frac{1}{24\,\pi} b^{3/2}(m)\, C^{3/2}$$

or

$$\text{(ii)} \quad \delta\Pi\beta \cong - \frac{1}{2^{1/2}\, 12\,\pi} w^{3/2}(m)\, C^3 .$$

(i) is valid if $b(m) > w(m)\, C$ and (ii) in the opposite case. (21 (i)) is reminiscent of a result by S. F. Edwards [14], corrected by M. A. Moore [12]. The square radius (3) is obtained in the same way, by using (2), (5), (7) :

$$R^2 = dS \left\{ 1 + \frac{1}{3\,\pi} \left[\frac{1}{2} w(m) + b(m)\, C^{-1} \right]^{1/2} \right\} . \quad (22)$$

It coincides with a result of Edwards [14], whereas that of Moore *et al.* [12] contains a different coefficient. The contribution from (7*b*) was not taken into account there.

(21) and (22) with (9*a*), (14) give the tricritical scaling laws :

$$\Pi\beta \cong \frac{1}{24} L(C^2)\, C^3 + \frac{1}{8} b w^{-p} L^p(C^2)\, C^2 \quad (21a)$$

$$R^2 \cong 3\, S \left\{ 1 + \frac{1}{3\,\pi} \times \right.$$

$$\left. \times \left[\frac{1}{2} L(C^2) + b w^{-p} L^p(C^2)\, C^{-1} \right]^{1/2} \right\} \quad (22a)$$

where

$$L(C^2) = \frac{16\,\pi^2}{11} \left| \ln C^2 s \right|^{-1} .$$

In (21*a*), we kept only the dominant terms of (21). On the θ-line $b = 0$, these scaling laws are universal. The size of the tricritical semi-dilute domain is obtained by the argument of eq. (19) figure 2, used for the correlation surface $\tilde{S}$: $\tilde{S} b^2(m) \ll w(m)$. (13*a*), (9) give, with (4) :

$$A\theta^{-1} \left| T - \theta \right| \ll w^p\, C \left| \ln C^2 s \right|^{p-1} . \quad (23)$$

This defines the region S.D. of the (C, T) diagram (Fig. 3).

5. **The asymptotic coexistence curve.** — At temperatures below θ, the polymer system separates into two phases, a solution and a precipitate. In the (C, T) diagram (Fig. 3) part of the coexistence curve (in the limit of infinite chains) is the half axis $C = 0$, $T < \theta$, where $\Pi = 0$. Because the two phases coexist at the same osmotic pressure, the precipitate also has $\Pi = 0$. Setting this condition in (21*a*), we find, with (4), (9) :

$$\theta^{-1}(T - \theta) = - A'\, w^p\, C \left| \ln C^2 s \right|^{p-1} , \quad (24)$$

where

$$A' = \frac{1}{3} \left(\frac{16\,\pi^2}{11} \right)^{p-1} A^{-1} , \quad \text{and} \quad p - 1 = - \frac{7}{11} .$$

The finite slope generally assumed for the coexistence curve at $S = \infty$, is not correct. The curve, shown in figure 3, has zero slope at $C = 0$, a feature typical of tricritical phenomena, which might be interesting to see.

6. **Specific heat.** — Numerical simulations [15] suggest an anomaly in the specific heat. It corresponds to the self energy of a chain, which can be calculated from the Lagrangian theory. We find a peak in the specific heat, with a peak value :

$C_v \cong cC(\ln Ss^{-1})^{1-2p}$ for a dilute solution ,

and

$C_v \cong cC \left| \ln C^2 s \right|^{1-2p}$ for a semi-dilute solution .

c is a coefficient depending on y, w, T. The exponent $1 - 2p = 3/11$ agrees with that of de Gennes [7].

Acknowledgments. — The author is grateful to J. des Cloizeaux for many interesting discussions and remarks, and to M.E. Peskin for an helpful reading of the manuscript.

References

[1] De Gennes, P. G., *Phys. Lett.* **38A** (1972) 339.

[2] Des Cloizeaux, J., *J. Physique* **36** (1975) 281.

[3] De Gennes, P. G., *J. Physique Lett.* **36** (1975) L-55.

[4] Stephen, M. J., *Phys. Lett.* **53A** (1975) 363.

[5] Daoud, M., Janninк, G., *J. Physique* **37** (1976) 973.

[6] Oono, Y., Oyama, T., *J. Phys. Soc. Japan* **44** (1978) 301.

[7] De Gennes, P. G., *J. Physique Lett.* **39** (1978) L-299.

[8] Duplantier, B., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* Paris **290B** (1980) 199.

[9] Wohrer, M., Thèse 3e cycle, Université Paris-VI (1976).

[10] Stephen, M. J., Abrahams, E., Straley, J. P., *Phys. Rev.* **B 12** (1975) 256.

[11] The vertex function, transverse with respect to the $j = 1$ direction, is defined by

$$\delta(k + k')\, \Gamma_{\mathrm{T}}^{(2)}(k\,;f) = \partial/\partial f^{i}(k')\, \partial/\partial f^{i}(k)\, \Gamma\{\mathbf{f}\}\,|_{\mathbf{f}=f}\,,$$

with $i \neq 1$ and where $\Gamma\{\mathbf{f}\}$ has been generalized to depend on a spatially varying field $f^{i}(k)$.

[12] Moore, M. A., *J. Physique* **38** (1977) 265 ;
Moore, M. A., Al Noaimi, G. F., *J. Physique* **39** (1978) 1015.

[13] In reference [4], Stephen finds $R^2 = 3\,S\left(1 + \frac{37}{3(11)^2}(\ln S)^{-1}\right)$ whereas our result (17*a*), with (9*a*), gives a correction $\frac{49}{4(11)^2}(\ln S)^{-1}$. We believe that his second eq. (5) should involve $(\ln k^2)^{-2}$ instead of $(\ln k^2)^{-1}$, which just explains the slight discrepancy.

[14] Edwards, S. F., *J. Phys.* **A 8** (1975) 1670.

[15] Domb, C., *Polymer* **15** (1974) 259 ;
Rapaport, D. C., *Phys. Lett.* **48A** (1974) 339, *J. Phys.* **A 10** (1977) 637.

Errata

Eq. 7b reads

$$1 + \frac{1}{12\pi} f^{-2} \left[\left(\frac{\partial^2 \Gamma_o}{\partial f^2} \right)^{1/2} - \left(\frac{1}{f} \frac{\partial \Gamma_o}{\partial f} \right)^{1/2} \right]^3 \left(f \frac{\partial}{\partial f} f^{-1} \frac{\partial \Gamma_o}{\partial f} \right)^{-1}$$

In eq.(17,17a) the numerical coefficient $\frac{7^2}{2^6 11\pi^2}$ ($\approx 0{,}00705$) must be replaced by $-\frac{37}{3.2^4 11\pi^2}$ ($\approx -0{,}00710$)

In eq.(16a)(17a)(21a)(22a) one has to replace everywhere (S,C) by ($\rho(w)S$,$\rho(w)C$) where $\rho(w)$ is a function of w, calculable in powers of w, and such that $\rho(w) \geq 1$ for $w \geq 0$. Then R^2(17a) reads

$$R^2 = 3\rho(w)S \left\{ 1 - \frac{37}{3.2^4 11\pi^2} L(S) + \ldots \right\} \qquad (17a)$$

Comment [13] has thus to be changed. Result (17a) differs from that of ref.[4] by a change of sign and the presence of factor $\rho(w)$.

ARTICLE 4

LAGRANGIAN TRICRITICAL THEORY OF POLYMER CHAIN SOLUTIONS NEAR THE θ-POINT

Classification
Physics Abstracts
05.20 — 05.40 — 64.70 — 64.75

Lagrangian tricritical theory of polymer chain solutions near the θ-point

B. Duplantier

Service de Physique Théorique, C.E.N. Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

(*Reçu le 4 novembre 1981, révisé le 11 février 1982, accepté le 9 mars 1982*)

Résumé. — P. G. de Gennes a montré que le point θ de Flory de très longues chaînes polymères est un point tricritique. On considère ici un modèle lagrangien de chaînes polymères continues, d'aire brownienne S, en interactions locales à deux et trois corps, de coefficients respectifs g_0 et w. Au point θ, $g_0 (< 0)$ et $w (> 0)$ se compensent. Le cut-off physique est une aire brownienne minimale s_0 entre deux points d'interaction le long d'une chaîne. Nous utilisons l'identité de l'ensemble grand canonique de chaînes polymères avec une théorie de champ φ de Landau-Ginzburg-Wilson à $n = 0$ composantes, et avec interactions $g_0(\varphi^2)^2$ et $w(\varphi^2)^3$. A $d = 3$, les divergences logarithmiques tricritiques sont étudiées avec l'équation du groupe de renormalisation en fonction du cut-off physique s_0. Ceci permet un calcul complet des lois tricritiques logarithmiques gouvernant les polymères en solution θ, incluant les préfacteurs dépendant de w. Nous calculons le rayon carré moyen $\mathbb{R}^2$ d'une chaîne isolée et sa chaleur spécifique au point θ : $C_v = \frac{w}{20(2\pi)^3} \frac{S}{s_0} \left(\frac{11}{60(2\pi)^2} w \ln \frac{S}{s_0} \right)^{3/11}$, où l'exposant 3/11 est en accord avec celui de de Gennes. Pour des chaînes en solutions diluée ou semi-diluée de concentration C, nous calculons les expressions tricritiques universelles du rayon carré moyen $\mathcal{R}^2$ d'une chaîne et de la pression osmotique Π. L'extension du domaine tricritique dans le plan $\{ C, g = (T - \theta)/\theta \}$ est étudiée. On trouve pour la courbe de coexistence de chaînes infinies, qui forme le bord inférieur du domaine tricritique, l'équation universelle : $g = -\frac{w}{15} C \left(\frac{11}{60(2\pi)^2} w \mid \ln C^2 s_0 \mid \right)^{-7/11}$ avec $C^2 s_0 \ll 1$. La pente à l'origine s'annule, ce qui pourrait être testé expérimentalement.

Abstract. — P. G. de Gennes has shown that the θ-point of very long polymer chains is a tricritical point. We consider here a Lagrangian model of continuous chains, of Brownian area S, with local two-body and three-body interactions, with respective coefficients g_0 and w. At the theta-point, $g_0 (< 0)$ and $w (> 0)$ compensate each other. The physical cut-off s_0 is a minimal Brownian area between two interaction points along a chain. We use the identity of the grand canonical ensemble of chains and of the Landau-Ginzburg-Wilson φ field theory, with $n = 0$ components, and interactions $g_0(\varphi^2)^2$ and $w(\varphi^2)^3$. For $d = 3$, the tricritical logarithmic divergences are studied with the renormalization group equation as a function of the physical cut-off s_0. This allows a complete calculation of the tricritical logarithmic laws for polymer solutions, including all the prefactors depending on w. We calculate the square radius $\mathbb{R}^2$ of a single chain, and its specific heat at θ : $C_v = \frac{w}{20(2\pi)^3} \frac{S}{s_0} \left(\frac{11}{60(2\pi)^2} w \ln \frac{S}{s_0} \right)^{3/11}$, where the exponent 3/11 agrees with that of de Gennes. For chains in dilute or semi-dilute solutions at concentration C, we calculate the universal tricritical laws for the mean square radius $\mathcal{R}^2$ and the osmotic pressure Π. The extension of the tricritical θ domain is studied in the plane $\{ C, g = (T - \theta)/\theta \}$. The coexistence curve of infinite chains, which forms the lower border of the tricritical domain, is found to follow the universal equation $g = -\frac{w}{15} C \left(\frac{11}{60(2\pi)^2} w \mid \ln C^2 s_0 \mid \right)^{-7/11}$ where $C^2 s_0 \ll 1$. Its slope vanishes at the tricritical point, and this could be tested experimentally.

1. **Introduction.** — The statistical mechanics of long polymer chains in a solution depends crucially on the quality of the solvent. In a good solvent the chains are « self avoiding ». In this case, very long chains follow the universal scaling laws of the vicinity of a critical point [1, 2].

On the other hand, the excluded volume becomes small when the temperature is lowered. As shown by P. Flory [3], at a certain temperature θ, the second virial coefficient vanishes, as at the Boyle's point of a gas. The chains are no longer self-avoiding and the polymer chains have a nearly Gaussian behaviour.

However, the θ-point is only a compensation point, resulting from complicated interactions between the monomers and the solvent. As a result, long polymer chains have *strong* effective interactions both with positive and negative signs. These compensate each other in certain quantities but it must be realized that the existence of underlying divergences requires a new and non trivial renormalization theory for polymer chains at θ.

We consider here a model of continuous chains, with local two-body and three-body interactions. The two-body term is attractive at the θ-point. P. G. de Gennes [4] has indicated that the theory of very long chains near the compensation θ-point is that of a tricritical point in statistical mechanics. As a consequence, for a space dimension $d = 3$, various universal logarithmic terms, which may diverge, are expected to correct the Gaussian behaviour.

The previous analytical studies [5, 6, 7] have only been concerned with the problem of a single chain near the tricritical theta-point. The average square end-to-end distance of an isolated chain at the θ-point has been calculated by M. J. Stephen [5]. With the help of a phenomenological model P. G. de Gennes [7] has predicted a logarithmic singularity for the specific heat of an infinite chain at the theta-point. For polymer solutions, M. Daoud and G. Jannink [8] have indicated the existence of a tricritical domain in the temperature-concentration diagram. All these methods differ, and a more complete and systematic study is necessary. Furthermore, many physical quantities, like the osmotic pressure, or the mean square radius of a non isolated chain, remain to be calculated.

In this article, we make a systematic renormalization theory of the tricritical θ-point. The results have been given briefly in reference [9].

We consider a grand canonical ensemble of polymer chains, with a chemical potential associated with the number of monomers and a fugacity associated with the number of chains [2]. It is identical with a Landau-Ginzburg-Wilson Lagrangian field theory, with a vanishing number $n = 0$ of components for the field φ [1, 10]. The tricritical Lagrangian contains a two-body interaction term $g_0(\varphi^2)^2$, and a three-body interaction term $w(\varphi^2)^3$. For general n, the Lagrangian of a tricritical point has been studied by diagrammatic techniques by Stephen *et al.* [11], who obtained the universal logarithmic behaviour, to dominant order. A more complete study, using the renormalization group method, has been given by M. Wohrer [12]. However it can not be applied easily to polymers, because it deals only with an abstract *renormalized* Lagrangian. The polymer theory is, on the contrary, given by the « bare » Lagrangian involving the physical interactions. For critical phenomena, both Lagrangians are equivalent for determining the asymptotic laws at the critical fixed point. For a tricritical phenomenon (or for critical phenomena at the upper critical dimension) the logarithmic laws represent universal deviations from the fixed point behaviour, which is Gaussian. Thus, the original coupling constant still appears in prefactors. In order to obtain the complete scaling laws together with their prefactors, as function of the physical parameters, we have to use the renormalization theory for the actual bare $(\varphi^2)^3$ Lagrangian. Furthermore, we use the Schwinger representation of the diagrams of the field theory and this allows the use of a physical ultraviolet cut-off « s_0 », which is meaningful in polymer theory. It is the minimal Brownian area (or number of links) between two interaction points along the same chain. This technique makes the translation of the renormalization results of field theory into polymer theory easy and unambiguous.

This study will be divided into two articles. This article (I) deals with polymer theory itself. The tricritical laws for polymers are derived from the results of the renormalization of the tricritical field theory. The renormalization itself is a pure matter of field theory, and will be given in a second article (II).

The Lagrangian model describing continuous chains near the theta-point is given in section 2. The partition functions of the polymer chains are also defined.

The grand canonical ensemble of chains is introduced in section 3. A chemical potential a_0 is associated with the Brownian area of the chains, a fugacity h^2 with the number of chains. The partition functions of the grand ensemble are defined.

Section 4 explains the rigorous equivalence between the grand ensemble of chains and the L.G.W. field theory. The necessary field theoretic formalism is briefly recalled. It is shown in detail how to calculate, from the vertex functions and the generating functional of field theory, the partition functions of the polymer chains.

Section 5 is concerned with the definition of the tricritical point and the expansion of the field theory around it.

In section 6 are stated all the useful results of the tricritical renormalization, which will be established in II.

In section 7, a single polymer chain near the tricritical theta-point is studied, with the help of the renormalization results. The average square end-to-end distance of the chain, its energy and its diverging specific heat are calculated exactly.

Section 8 presents, for polymers in solution, the results of a formal « loop expansion ». We apply it in section 9 to calculate in detail the tricritical expression for the mean square radius of a chain among the others, and the osmotic pressure. Both dilute and semi-dilute solutions are studied. The tricritical domain is determined in the concentration-temperature diagram. The universal tricritical equation of the coexistence curve of infinite polymer chains is calculated.

Sections 2 to 4 give the basic polymer and field theoretic formalisms. They do not present new results but we feel that they are necessary for reconstructing the whole calculations without too much difficulty. The reader mainly interested in tricritical results and well aware of the previous formalism may skip it and concentrate on sections 5 to 9.

2. **Lagrangian formalism for continuous polymer chains.** — Let us consider $\mathcal{M}$ chains in a box of volume V. Each continuous chain is characterized by a parameter, its Brownian area S, defined by :

$$(R^2)_{\text{Brownian}} = d.S\,, \tag{2.1}$$

where d is the space dimension ([1]). For chains made of N discrete links : $S = Nl^2$, where l is a length. A configuration of the mth continuous chain is described by a vector $\mathbf{r}_m(s_m)$, where $0 < s_m < S_m$. The set of $\mathcal{M}$ chains is described by the configuration $\{ \mathbf{r} \} = \{ \mathbf{r}_1, ..., \mathbf{r}_{\mathcal{M}} \}$. The action of the Lagrangian model of continuous chains, introduced by S. F. Edwards [13], is then

$$\mathcal{A}\{ \mathbf{r} \} = \sum_{m=1}^{\mathcal{M}} \mathcal{A}_0\{ \mathbf{r}_m \} + \mathcal{A}_1\{ \mathbf{r} \} \tag{2.2}$$

where

$$\mathcal{A}_0\{ \mathbf{r}_m \} = \frac{1}{2}\int_0^{S_m} ds_m \left(\frac{d\mathbf{r}(s_m)}{ds_m}\right)^2 \tag{2.3}$$

is the action for a free chain. The interaction part is [14]

$$\mathcal{A}_1\{ \mathbf{r} \} = g_0/4!\sum_{m,m'=1}^{\mathcal{M}} \int_0^{S_m} ds_m \int_0^{S_{m'}} ds_{m'}\, \delta(\mathbf{r}(s_m) - \mathbf{r}(s_{m'})) +$$

$$+ w/6!\sum_{m,m',m''=1}^{\mathcal{M}} \int_0^{S_m} ds_m \int_0^{S_{m'}} ds_{m'} \int_0^{S_{m''}} ds_{m''}\; \delta(\mathbf{r}_m(s_m) - \mathbf{r}_{m'}(s_{m'}))\, \delta(\mathbf{r}_{m'}(s_{m'}) - \mathbf{r}_{m''}(s_{m''}))\,. \tag{2.4}$$

(See Fig. 1). In this model g_0, w are phenomenological parameters, which represent the effective interaction between the different points of the chains in presence of the solvent. They are not related in a simple way to microscopic potentials [6]. The sign of g_0 is arbitrary, but w is positive for preventing the chains to collapse. At the theta-point the two terms of (2.4) will, in a certain way, balance each other [15].

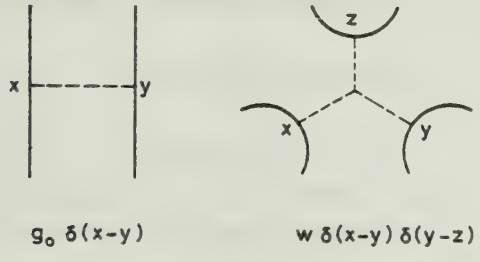


Fig. 1. — The effective two-point interaction (g_0) and three-point interaction (w).

For this model (2.2)-(2.4), the partition function for the $\mathcal{M}$ chains is defined as a Wiener functional integral over all the configurations :

$$\mathcal{Z}(S_1, ..., S_{\mathcal{M}}) = \int \mathrm{d}^d\{ r \}\, \exp(-\mathcal{A}\{ \mathbf{r} \}) \tag{2.5}$$

$\mathcal{Z}$ is infinite for continuous chains because there is an infinite number of degrees of freedom, and we have to define a regularized partition function ${}^+\mathcal{Z}$ as :

$${}^+\mathcal{Z}(S_1, ..., S_{\mathcal{M}}) = V^{\mathcal{M}}\frac{\mathcal{Z}(S_1, ..., S_{\mathcal{M}})}{\mathcal{Z}_0(S_1)\,...\,\mathcal{Z}_0(S_{\mathcal{M}})} \tag{2.6}$$

where $\mathcal{Z}_0$ is the partition function for a single free chain :

$$\mathcal{Z}_0(S) = \int \mathrm{d}^d\{ r \}\, \exp(-\mathcal{A}_0\{ \mathbf{r} \})\,. \tag{2.7}$$

The average value of any functional $\mathcal{O}\{ r \}$ of the configuration $\{ r \}$ is defined by :

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int \mathrm{d}^d\{ r \}\, \mathcal{O}\{ r \}\, \exp(-\mathcal{A}\{ \mathbf{r} \}) \times$$

$$\times\, \mathcal{Z}^{-1}(S_1, ..., S_{\mathcal{M}})\,. \tag{2.8}$$

For free chains described by the action $\mathcal{A}_0$, the statistical average will be denoted by $\langle \mathcal{O} \rangle_0$.

In particular, it is easy to calculate from (2.3) the mean value :

$$\langle e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{r}(S)-\mathbf{r}(0))} \rangle_0 = e^{-Sk^2/2}\,, \tag{2.9}$$

which is the Gaussian correlation function in the Fourier space for the extremities of a single free chain.

It will also be convenient to consider the constrained partition functions describing chains with fixed extremities :

([1]) The space dimension d is throughout the article $d = 3$.

$$^{+}\mathfrak{Z}(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{2\mathcal{M}}; S_1, ..., S_{\mathcal{M}}) =$$

$$= \int \mathrm{d}^d \{ r \} \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \delta(\mathbf{x}_{2m-1} - \mathbf{r}_m(0)) \, \delta(\mathbf{x}_{2m} - \mathbf{r}_m(S_m)) \exp(- \mathscr{A} \{ \mathbf{r} \}) \, V^{\mathcal{M}} \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \mathfrak{Z}_0^{-1}(S_m) , \qquad (2.10)$$

where $\mathbf{x}_{2m-1}$ and $\mathbf{x}_{2m}$ are the fixed positions of the extremities of the mth chain. Their Fourier transforms are defined by :

$$(2\pi)^d \, \delta(\mathbf{k}_1 + \cdots + \mathbf{k}_{2\mathcal{M}}) \, ^{+}\tilde{\mathfrak{Z}}(\mathbf{k}_1, ..., \mathbf{k}_{2\mathcal{M}}; S_1, ..., S_{\mathcal{M}}) =$$

$$= \int \mathrm{d}^d x_1 \ldots \mathrm{d}^d x_{2\mathcal{M}} \exp\left[i \sum_{m=1}^{\mathcal{M}} (\mathbf{k}_{2m-1} . \mathbf{x}_{2m-1} + \mathbf{k}_{2m} . \mathbf{x}_{2m}) \right] ^{+}\mathfrak{Z}(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{2\mathcal{M}}; S_1, ..., S_{\mathcal{M}}) . \qquad (2.11)$$

In particular, for one chain :

$$^{+}\tilde{\mathfrak{Z}}(0, 0, S) = \frac{1}{V} \, ^{+}\mathfrak{Z}(S) \qquad (2.12)$$

and the average square end-to-end distance $\mathbb{R}^2$ of a single chain is given by the usual formula :

$$\mathbb{R}^2 = - 2 d \frac{1}{^{+}\tilde{\mathfrak{Z}}(0, 0; S)} \frac{\partial}{\partial k^2} \, ^{+}\tilde{\mathfrak{Z}}(\mathbf{k}, - \mathbf{k}; S) \, |_{k^2 = 0} . \qquad (2.13)$$

In order to calculate the « energy » and its fluctuations corresponding to the action (2.2) we introduce a dimensionless parameter β and define (for one chain for simplicity) :

$$\mathfrak{Z}_\beta(S) = \int \mathrm{d}^d \{ r \} \exp(- \beta \mathscr{A} \{ \mathbf{r} \}) \qquad (2.14)$$

$\mathfrak{Z}_{0\beta}(S)$ is defined similarily for a free chain and the regularized partition function reads

$$^{+}\mathfrak{Z}_\beta(S) = V \frac{\mathfrak{Z}_\beta(S)}{\mathfrak{Z}_{0\beta}(S)} . \qquad (2.15)$$

From dimensional analysis of the action (2.2) (2.3) (2.4), one gets :

$$^{+}\mathfrak{Z}_\beta(S) = \, ^{+}\mathfrak{Z}(\beta^{-1} S) \qquad (2.16)$$

with the simultaneous mapping

$$(g_0, w, s_0) \to (\beta^3 g_0, \beta^4 w, \beta^{-1} s_0) . \qquad (2.17)$$

The relative energy $(\delta \mathscr{A})$ and its square fluctuation $(\delta \mathscr{A}^2)$ are defined for a continuous chain by :

$$(\delta \mathscr{A}) = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln V^{-1} \, ^{+}\mathfrak{Z}_\beta(S) \, |_{\beta = 1} \qquad (2.18)$$

$$(\delta \mathscr{A}^2) = \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln V^{-1} \, ^{+}\mathfrak{Z}_\beta(S) \, |_{\beta = 1} . \qquad (2.19)$$

From equation (2.14) one finds :

$$(\delta \mathscr{A}) = \langle \mathscr{A} \rangle - \langle \mathscr{A}_0 \rangle_0$$

$$(\delta \mathscr{A}^2) = \langle \mathscr{A}^2 \rangle - \langle \mathscr{A} \rangle^2 - (\langle \mathscr{A}_0^2 \rangle_0 - \langle \mathscr{A}_0 \rangle_0^2) . \qquad (2.20)$$

One should note that the averages $\langle \mathscr{A} \rangle$, $\langle \mathscr{A}^2 \rangle$ ..., are not defined for continuous chains which have an infinite number of degrees of freedom. The relative quantities (2.20) only are well-defined.

3. **Grand ensemble of chains.** — Let us define a grand canonical partition function by [2] :

$$\mathfrak{Q}(h) = 1 + \sum_{\mathcal{M}=1}^{\infty} \frac{h^{2\mathcal{M}}}{2^{2\mathcal{M}} \mathcal{M}!} \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \int_0^\infty \mathrm{d}S_m \times$$

$$\times \, \mathrm{e}^{- a_0 S_m / 2} \, ^{+}\mathfrak{Z}(S_1, ..., S_{\mathcal{M}}) , \qquad (3.1)$$

where a_0 is a chemical potential associated with the area S of the chains [1] and $h^2/4$ a fugacity associated with the number $\mathcal{M}$ of chains [2].

In the grand canonical ensemble, the average number of chains $\langle \mathcal{M} \rangle$, the average total area of the chains $\langle S \rangle$, the osmotic pressure Π are given by

$$\langle \mathcal{M} \rangle = \frac{1}{2} h \frac{\partial}{\partial h} \ln \mathfrak{Q}(h)$$

$$\langle S \rangle = 2 \frac{\partial}{\partial a_0} \ln \mathfrak{Q}(h) \qquad (3.2)$$

$$\Pi \beta = \frac{1}{V} \ln \mathfrak{Q}(h) .$$

The chain concentration $\mathbb{C}$, the area concentration C, the average area S per chain are defined by

$$\mathbb{C} = \langle \mathcal{M} \rangle V^{-1} , \quad C = \langle S \rangle V^{-1} ,$$
$$S = \langle S \rangle / \langle \mathcal{M} \rangle = C / \mathbb{C} . \qquad (3.3)$$

For a model of chains made of discrete links l, one would have $C = C_m l^2$, where C_m denotes the monomer concentration. For continuous chains, C is really an area concentration and its dimension is L^{2-d}.

Let us now calculate the average square distance between the extremities of a chain in this grand

ensemble. For a set of $\mathcal{M}$ chains we introduce the symmetric moment

$$X^2(S_1, ..., S_{\mathcal{M}}) = \int \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} d^d x_{2m-1}\, d^d x_{2m} \times$$

$$\times \left[\sum_{m=1}^{\mathcal{M}} (\mathbf{x}_{2m} - \mathbf{x}_{2m-1})^2 \right] {}^{+}\mathfrak{Z}(\mathbf{x}_1, ..., \mathbf{x}_{2\mathcal{M}}; S_1, ..., S_{\mathcal{M}}) . \tag{3.4}$$

The *total* square end-to-end distance in the grand ensemble is then defined by

$$\mathfrak{X}^2 = \mathcal{Q}^{-1}(h) \sum_{\mathcal{M}=1}^{\infty} \frac{h^{2\mathcal{M}}}{2^{2\mathcal{M}}\, \mathcal{M}\,!} \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \int dS_m \times$$

$$\times e^{-a_0 S_m/2}\, X^2(S_1, ..., S_{\mathcal{M}}) \tag{3.5}$$

a formula corresponding to equation (3.1).

Finally the square end-to-end distance $\mathcal{R}^2$ for one chain is defined by :

$$\mathcal{R}^2 = \mathfrak{X}^2 / \langle \mathcal{M} \rangle . \tag{3.6}$$

The physical quantities (3.3) (3.6) can be calculated in field theory as it will now be shown.

4. **Landau-Ginzburg-Wilson field theory.** — It is well-known [1, 2] that the grand canonical ensemble of chains, which involves a single chemical potential a_0 for the total area of the chains, and a fugacity h^2 for the number of chains, is equivalent to a field theory of the Landau-Ginzburg-Wilson type, with a number of components $n = 0$. More precisely, the grand partition function (3.1) can be written as the partition function of a field φ^j :

$$\mathcal{Q}\{\mathbf{h}\} = \int d^n\{\varphi\} \times$$

$$\times \exp\left(- \mathcal{A}\{\varphi\} + \int d^d x \sum_j h^j(x).\varphi^j(x) \right) \quad (n = 0) , \tag{4.1}$$

where the action $\mathcal{A}\{\varphi\}$ of the field $\varphi^j(x), j = 1, ..., n$ has the Landau-Ginzburg-Wilson form

$$\mathcal{A}\{\varphi\} = \int d^d x\, \mathcal{L}\{\varphi\}$$

$$\mathcal{L}\{\varphi\} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} [\partial_i \varphi^j(x)]^2 + \frac{1}{2} a_0 \sum_j [\varphi^j(x)]^2 +$$

$$+ g_0/4\,! \sum_{j,l} [\varphi^j(x)]^2\, [\varphi^l(x)]^2$$

$$+ w/6\,! \sum_{j,l,m} [\varphi^j(x)]^2\, [\varphi^l(x)]^2\, [\varphi^m(x)]^2 . \tag{4.2}$$

The grand partition function (3.1) is equal to (4.1), for a uniform field in the $j = 1$ direction $h^j(x) = \delta_{j1} h$, and in the limit $n = 0$. This can be proved either by means of diagrammatic expansions [1, 2] or by a direct analysis [10].

It is known in polymer theory that « infrared divergences » occur when the areas of the chains S_m become infinite. The infrared divergence problem was first solved in the statistical mechanics of critical or tricritical phenomena, by studying the renormalization properties of the field theories of the L.G.W. type. We use the Laplace transform (3.1) (4.1) for studying the tricritical properties of polymers. The only drawback is the use of a single chemical potential a_0 for all the areas of the chains, giving an intrinsic polydispersity, and the variations of polydispersity can not be studied. However, the structure of the scaling laws is independent of polydispersity, as shown by L. Schäfer and T. A. Witten [16] in the critical case. Thus, in the vicinity of the tricritical θ point, we can use L.G.W. field theory.

Instead of the partition function (4.1), it is more convenient to use the generating functional of the vertex functions $\Gamma\{\mathbf{f}\}$ [17], where $\mathbf{f}$ is the conjugate field of $\mathbf{h}$ ($\mathbf{f}$: magnetization) (see Appendix A for the definitions). The generating functional for a uniform magnetization f reads per unit of volume : $\Gamma(f) = V^{-1}\, \Gamma\{\mathbf{f}\}\,|_{f^j = f\delta_{1j}}$. According to des Cloizeaux [2], one has then the well-known relations for the physical quantities (3.2) (3.3) :

$$C = 2 \frac{\partial}{\partial a_0} \Gamma(f) , \quad \mathbb{C} = \frac{1}{2} f \frac{\partial}{\partial f} \Gamma(f) ,$$

$$\Pi\beta = f \frac{\partial}{\partial f} \Gamma(f) - \Gamma(f) . \tag{4.3}$$

The grand canonical square radius (3.6) is given in terms of the transverse vertex function of rank two $\Gamma_{\mathrm{T}}^{(2)}$ by the formula (Appendix A)

$$\mathcal{R}^2 = 2\, d \frac{1}{\Gamma_{\mathrm{T}}^{(2)}(0, 0; f)} \left[\frac{\partial}{\partial k^2} \Gamma_{\mathrm{T}}^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; f) \right]_{k^2 = 0} \tag{4.4}$$

This transverse vertex function $\Gamma_{\mathrm{T}}^{(2)}$ at a non vanishing magnetization f, is defined in momentum space by

$$(2\pi)^d\, \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}')\, \Gamma_{\mathrm{T}}^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; f) \equiv$$

$$\equiv \frac{\partial}{\partial f^j(\mathbf{k})} \frac{\partial}{\partial f^j(\mathbf{k}')} \Gamma\{\mathbf{f}\}\,|_{\substack{\mathbf{f} = f \\ j \neq 1}} , \tag{4.5}$$

where

$$\mathbf{f}(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-d} \int d^d x\, e^{-i\mathbf{k}.\mathbf{x}}\, \mathbf{f}(\mathbf{x}) .$$

The partition function of a single chain ($h \to 0$) can also be obtained from this transverse vertex function in the limit $f \to 0$ (Appendix A), and reads

$${}^{+}\tilde{\mathfrak{Z}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; S) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} da_0 \times$$

$$\times e^{a_0 S/2} [\Gamma_{\mathrm{T}}^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; f = 0)]^{-1} . \tag{4.6}$$

Finally, the general vertex functions of rank $2\mathcal{N}$, associated with the action (4.2), are defined in momentum space to be the functional derivatives

$$(2\pi)^d \delta(\mathbf{k}_1 + \cdots + \mathbf{k}_{2\mathcal{N}}) \Gamma^{(2\mathcal{N})}_{j_1 \ldots j_{2\mathcal{N}}}(\mathbf{k}_1, \ldots, \mathbf{k}_{2\mathcal{N}}) = \\ = \frac{\partial}{\partial f^{j_1}(\mathbf{k}_1)} \cdots \frac{\partial}{\partial f^{j_{2\mathcal{N}}}(\mathbf{k}_{2\mathcal{N}})} \Gamma \{ \mathbf{f} \} |_{f=0} . \quad (4.7)$$

They are the coefficients of the Taylor expansion of $\Gamma \{ \mathbf{f} \}$ with respect to $\mathbf{f}$, and are fundamental for the study of renormalization.

For the uniform field case $f_j(\mathbf{k}) = \delta_{j_1} \delta(\mathbf{k}) f$, the generating functional $\Gamma(f)$ can be expanded as

$$\Gamma(f) = \sum_{\mathcal{N}=1}^{\infty} \frac{1}{(2\mathcal{N})!} f^{2\mathcal{N}} \Gamma^{(2\mathcal{N})}_{1 \ldots 1}(0, \ldots, 0) , \quad (4.8)$$

where we have used the convention $V = (2\pi)^d \delta(\mathbf{k} = 0)$.

In the following we will have to consider vertex functions involving only symmetric sets of external momenta. Thus the dependence with respect to the indices is trivial and factorizes out and we shall not write the indices from now on ([2]). In particular, one can check that the transverse vertex function (4.5) is related to the vertex functions by

$$\Gamma^{(2)}_{\mathrm{T}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k} : f=0) = \Gamma^{(2)}_{jj}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) \equiv \Gamma^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) . \quad (4.9)$$

The vertex functions can be expanded with respect to the interactions, and represented by diagrams in the usual manner (Fig. 2). In the $n = 0$ limit, one recovers diagrams describing polymer chains.

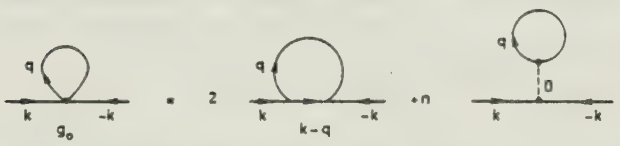


Fig. 2. — A diagram of order g_0 contributing to the vertex function $\Gamma^{(2)}$, and its decomposition, according to the number of components n.

The rules for calculating the diagrams follow from the form of the action (4.2) and are the following :

1) Each solid internal line between two interaction points yields a factor $(q^2 + a_0)^{-1}$, where $\mathbf{q}$ is the momentum vector flowing along the line.

2) For each closed loop in the diagram, there is an independent momentum variable $\mathbf{q}$, to be integrated over with a measure $\mathrm{d}^d q/(2\pi)^d$.

3) There is momentum conservation at each vertex.

4) Each vertex yields a factor $(-g)$ or $(-w)$ and there is an overall (-1) factor in front of all diagrams involving at least one interaction vertex.

5) Symmetry weights $\mathfrak{I}(n)$, depending on the number of components n, are introduced.

« Ultraviolet » divergences appear for infinite values of the integration momenta q's. The contribution of figure 2 for instance is proportional to $\int \mathrm{d}^d q (q^2 + a_0)^{-1}$, and diverges for $d \geqslant 2$. A short range cut-off s_0, where s_0 is a small area, is introduced and the propagator $G_0(q) = (q^2 + a_0)^{-1}$ is replaced by the regularized propagator

$$G_{s_0}(q) = (q^2 + a_0)^{-1} \exp[-(q^2 + a_0) s_0] , \quad (4.10)$$

which can be written in the form

$$G_{s_0}(q) = \frac{1}{2} \int_{2s_0}^{\infty} \mathrm{d}s \, \mathrm{e}^{-a_0 s/2} \, \tilde{\mathfrak{I}}_0(\mathbf{q}, -\mathbf{q}; s) .$$

Thus $G_{s_0}(q)$ appears as the partial Laplace transform of the correlation function (2.9) for a free polymer segment. G_{s_0} replaces G_0 in rule (1) and thus $2 s_0$ can be viewed as the minimal area between two interaction points along a continuous chain.

5. **The tricritical point.** — 5.1 Definition. — It is easy to calculate from equation (4.3) and (4.8) the first terms of the expansions :

$$\mathbb{C} = \frac{1}{2} \Gamma^{(2)}(0, 0) f^2 + \frac{1}{12} \Gamma^{(4)}(0, \ldots, 0) f^4 + \cdots \quad (5.1)$$

$$\Pi\beta = \mathbb{C} + \frac{1}{6} \frac{\Gamma^{(4)}(0, \ldots, 0)}{[\Gamma^{(2)}(0, 0)]^2} \mathbb{C}^2 + \cdots . \quad (5.2)$$

On the other hand, the mean square radius (4.4) is found to be, in the limit $f \to 0$ or $\mathbb{C} \to 0$, with the help of (4.9)

$$\mathcal{R}^2 \propto [\Gamma^{(2)}(0, 0)]^{-1} \cdot \frac{\partial}{\partial k^2} \Gamma^{(2)}(0, 0) . \quad (5.3)$$

The theta-point is, by definition, the point where the second virial coefficient of *infinite* chains vanishes. From (5.2) (5.3) we see that this corresponds, in Landau-Ginzburg-Wilson field theory, to the two conditions :

$$\left. \begin{aligned} \Gamma^{(2)}(0, 0) &= 0 \\ \Gamma^{(4)}(0, 0, 0, 0) &= 0 \end{aligned} \right\} , \quad (5.4)$$

which is the definition of a tricritical point in statistical mechanics. At zero momenta, the vertex functions depend on the parameters a_0, g_0, w, s_0. Thus, the two conditions (5.4) define implicitly the tricritical values for a_0, g_0 :

$$a_{0t}(w, s_0) , \quad g_{0t}(w, s_0) .$$

([2]) One could also use the « ordered » vertex functions of reference [2] which are independent of the indices and are proportional to ours.

Because w is dimensionless, and because of the dimensions of a_{0t} and g_{0t}, these parameters are necessarily of the form :

$$\begin{aligned} a_{0t}(w, s_0) &= s_0^{-1} f_1(w) \\ g_{0t}(w, s_0) &= s_0^{-1/2} f_2(w) . \end{aligned} \tag{5.5}$$

These functions can be calculated in perturbation theory (part II), trivially at first order in w and, for $d = 3$, they read

$$\begin{aligned} f_1(w) &= \frac{w}{8}\left(\frac{n+4}{5}\right)\left(\frac{n+2}{3}\right)\frac{1}{2^{2d}\,\pi^d}\,\frac{1}{(d/2-1)^2} + \mathcal{O}(w^2) \\ f_2(w) &= -\frac{w}{2}\left(\frac{n+4}{5}\right)\frac{1}{2^d\,\pi^{d/2}}\,\frac{1}{(d/2-1)} + \mathcal{O}(w^2) . \end{aligned} \tag{5.6}$$

5.2 Expansion near the tricritical point. — There are short range (« ultraviolet ») divergences in the vertex functions when $s_0 \to 0$. One has to perform a first renormalization, in order to suppress all the more than logarithmic (i.e. power-like) divergences (quantities diverging like $s_0^{-\alpha}$, $\alpha > 0$). The first renormalization amounts to a simple mass subtraction and a vertex subtraction (Appendix B). One defines the variations a and g by :

$$\left.\begin{aligned} a &= a_0 - a_{0t}(w, s_0) + [g_0 - g_{0t}(w, s_0)]\, c_t(w, s_0) \\ g &= g_0 - g_{0t}(w, s_0) \end{aligned}\right\} \tag{5.7}$$

$c_t(w, s_0)$ is a function determined order by order in powers of w by a renormalization condition at the tricritical point. It accounts simply for the mass shift due to $(\varphi^2)^2$ insertions (see Fig. 2). For dimensional reasons, c_t reads

$$c_t(w, s_0) = s_0^{-1/2} f_3(w) \tag{5.7a}$$

where, to first order, for $d = 3$:

$$f_3(w) = \frac{n+2}{3}\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2^d\,\pi^{d/2}}\,\frac{1}{d/2-1} + \cdots \tag{5.7b}$$

The values $a = 0$, $g = 0$ correspond to the theta-point. In polymer theory we shall identify phenomenologically g with the deviation from θ :

$$g = g_0 - g_{0t} \cong \alpha s_0^{-1/2}\left(\frac{T-\theta}{\theta}\right) \tag{5.8}$$

where α is a numerical constant.

Once expressed in terms of a, g instead of a_0, g_0, all the vertex functions are regular when $s_0 \to 0$, except that they still have logarithmic divergences which will be treated later by a second renormalization.

In particular, one can calculate the expansion of $\Gamma^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$ to first order in g and w and one finds :

$$\begin{aligned} \Gamma^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) &\equiv \Gamma_r^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; f = 0) \\ &= k^2 + a - g\,\frac{n+2}{6}\,\frac{a^{1/2}}{4\pi} + \\ &+ w\,\frac{(n+2)(n+4)}{15}\,\frac{a}{2^7\,\pi^2} + \cdots . \end{aligned} \tag{5.9}$$

This expansion corresponds to the diagrams a.1, 2, 3 of figure 3. At next order (Fig. 3, diagram a.4), a logarithmically divergent term appears ([3])

$$\delta\Gamma^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) = k^2 w^2\,\frac{(n+2)}{15}\,\frac{(n+4)}{5!} \times \times \frac{1}{2^{10}}\,\frac{1}{3\pi^4}\ln (as_0)^{-1} . \tag{5.9a}$$

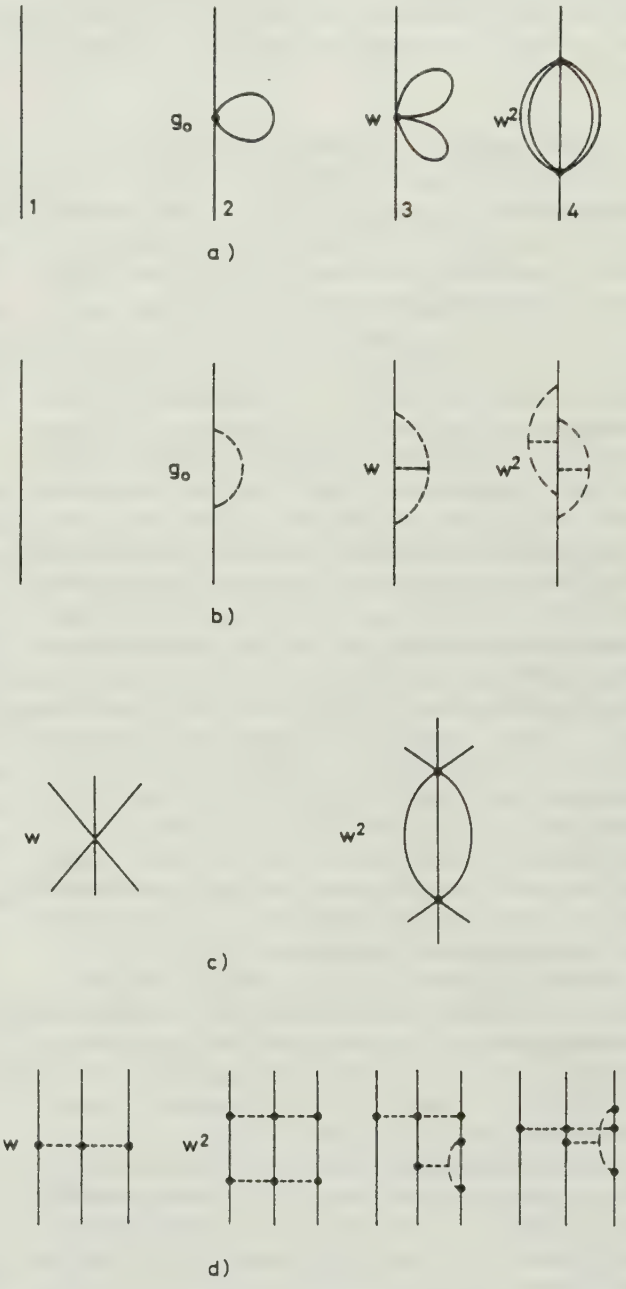


Fig. 3. — *a*) Diagrams contributing to first order to $\Gamma^{(2)}$ and *b*) the original diagrams in polymer theory. They correspond to one single chain. *c*) Diagrams contributing to $\Gamma^{(6)}$. *d*) Corresponding diagrams in polymer theory.

([3]) Besides the dominant logarithms there are of course constants.

Similarly, the expansion of the six point vertex function $\Gamma^{(6)}$ reads (for $g = 0$ and at zero momenta) :

$$\Gamma^{(6)}(\mathbf{k}_i = 0) = w - \frac{10}{2^5 \pi^2} \frac{1}{3!} \frac{3n + 22}{25} \times \times w^2 \ln (as_0)^{-1} + \mathcal{O}(w^3), \quad (5.10)$$

and corresponds to the diagrams c of figure 3. For studying polymers at non vanishing concentrations, we shall also perform a loop-expansion [17] in section 8, which is only meaningful after renormalization (section 9).

6. **Renormalization. The results.** — The expansion of the vertex functions in powers of w and the loop-expansion break down in the vicinity of the tricritical point $a = 0$ (see (5.9a)). When $a \to 0$, and for $d = 3$, there appear large logarithmic terms in these expansions ([4]), involving powers of

$$\ln (as_0)^{-1}, \quad as_0 \to 0. \quad (6.1)$$

At $d = 3$, the two limits $a \to 0$ (corresponding to an average area S per chain, $S \to \infty$) and $s_0 \to 0$ (infinitesimal cut-off along the chain) are equivalent. These tricritical divergences, coming from the interaction term $w(\varphi^2)^3$, differ from the usual critical divergences coming from the « excluded volume » term $g(\varphi^2)^2$. The latter are associated with the dimensionless expansion parameter $ga^{-1/2}$ (see (5.9)). This parameter diverges for $a \to 0$. In the renormalization process near a tricritical point [11, 12], only the logarithmic divergences (6.1) are treated, the parameter $ga^{-1/2}$ being assumed to be *small* and irrelevant. Owing to (5.7) the region of validity is a small neighbourhood of the tricritical point, approximately ([5]) given by $g_0 - g_{0t} \lesssim a^{1/2}$. This condition will be interpreted in next sections for polymer theory. In both statistical mechanics and field theory, it is not yet known how to treat the cross-over between critical and tricritical behaviours.

The technical details of the tricritical renormalization are rather complicated and lengthy. We postpone them to II. However an outline is given in Appendix B or can be found in [18] and [12].

From the existence of a renormalized theory, which stays finite in the limit $s_0 \to 0$, one deduces a renormalization group equation for the bare theory. This equation relates the values of the vertex functions for a cut-off s_0 to their values for a larger *arbitrary cut-off area* $\mathcal{S}$. The cut-off s_0 chosen in (4.10) for the field theory, is also the minimal Brownian area for any piece of chain appearing in a diagram. Thus, the substitution $s_0 \to \mathcal{S}$ can be viewed as a dilatation of the internal area scale and, in some way, is reminiscent of a decimation process [19].

The scaling equation satisfied by the generating functional $\Gamma\{\mathbf{f}\}$ in the limit $as_0 \to 0$, reads :

$$\Gamma\{\mathbf{f}, a, g, w, s_0\} = \Gamma\{\mathbf{f}(\mathcal{S}), a(\mathcal{S}), g(\mathcal{S}), w(\mathcal{S}), \mathcal{S}\} \quad (6.2)$$

and for the vertex functions :

$$f^{2\mathcal{N}} \Gamma^{(2\mathcal{N})}(\mathbf{k}, ..., a, g, w, s_0) = = f^{2\mathcal{N}}(\mathcal{S}) \Gamma^{(2\mathcal{N})}(\mathbf{k}, ..., a(\mathcal{S}), g(\mathcal{S}), w(\mathcal{S}), \mathcal{S}) \quad (6.2a)$$

where $\mathcal{S}$, $\mathcal{S} \geqslant s_0$, is an arbitrary variable having the dimension of an area, with replaces s_0. Functions $f(\mathcal{S})$, $a(\mathcal{S})$, $g(\mathcal{S})$, $w(\mathcal{S})$, which are given by « flow equations », really depend on the *dimensionless* variable $\mathcal{S}/s_0$, but we write only $\mathcal{S}$ for simplicity. These functions are given explicitly (see below) by renormalization calculations. They satisfy the boundary conditions :

$$a(s_0) = a, \quad g(s_0) = g, \quad w(s_0) = w, \quad f(s_0) = f. \quad (6.3)$$

Of course, equations (6.2) and (6.2a) are valid for *both* as_0 *and* $a(\mathcal{S})$ $\mathcal{S}$ small. Thus the largest values of $\mathcal{S}$ satisfying (6.2) (6.2a) are given by

$$\mathcal{S} = \text{const.} \mid a^{-1}(\mathcal{S}) \mid. \quad (6.4)$$

For larger values of the product $a(\mathcal{S})\,\mathcal{S}$, the scale invariance equations cease to be valid. To obtain the Γ's, we shall calculate the right hand sides of (6.2) (6.2a) for *values of* $\mathcal{S}$ *satisfying maximal condition* (6.4). Because of (6.4), there are indeed *no longer logarithmic divergences* ($\ln (\mid a(\mathcal{S}) \mid \mathcal{S}) \simeq$ const.) in the perturbation series, which therefore *are valid for the scaled* $\mathcal{S}$*-parameters*. In this case, ($a(\mathcal{S})$ being actually $\simeq a$, see below), the limit $as_0 \to 0$ and equation (6.4) give the inequality

$$\mathcal{S} \gg s_0. \quad (6.5)$$

Thus equations (6.2) (6.2a) (6.4) map a small area s_0 on a much larger area $\mathcal{S}$. The essential information is of course contained in the functions $w(\mathcal{S})$, $a(\mathcal{S})$, ...

From renormalization theory, we find (for $n = 0$)

$$w(\mathcal{S}) = \frac{w}{1 + \frac{11}{240 \pi^2} w \ln \mathcal{S}/s_0}. \quad (6.6)$$

Therefore in the tricritical limit

$$w \ln \mathcal{S}/s_0 \gg 1 \quad (6.7)$$

we have

$$w(\mathcal{S}) = \frac{240 \pi^2}{11} (\ln \mathcal{S}/s_0)^{-1}. \quad (6.8)$$

The effective coupling constant is therefore logarithmically small. The functions $f(\mathcal{S})$, $a(\mathcal{S})$, $g(\mathcal{S})$ can be

([4]) $d = 3$ is the upper critical dimension at which logarithmic divergences due to the $w(\varphi^2)^3$ appear.

([5]) The irrelevance condition for the $(\varphi^2)^2$ terms will be found after renormalization (see below equation (6.14)).

calculated exactly in this limit and we find (for $n = 0$) ([6]) (Appendix B)

$$f(\mathcal{S}) = K(\mathcal{S}) f \tag{6.9}$$

where

$$K(\mathcal{S}) = \kappa(w)\left(1 - \frac{1}{\pi^2\, 11.3^2.5.2^7}\, w(\mathcal{S}) + \cdots\right) \tag{6.9a}$$

$$g(\mathcal{S}) = g\,\sigma(w)\,[w(\mathcal{S})]^p\,, \quad p = 4/11 \tag{6.10}$$

$$a(\mathcal{S}) = P^{-1}(\mathcal{S})\, a - \frac{5}{18} g^2(\mathcal{S})\,[w(\mathcal{S})]^{-1} \tag{6.11}$$

where

$$P(\mathcal{S}) = \rho(w)\left(1 - \frac{1}{\pi^2\, 11.2^2.3^2.5}\, w(\mathcal{S}) + \cdots\right). \tag{6.11a}$$

The coefficients $\kappa(w)$, $\sigma(w)$, $\rho(w)$ are well defined and positive functions of the initial w. This w can be arbitrarily large but the expressions of κ, σ, ρ are calculable only for small w and one can show that :

$$\begin{aligned} &\kappa(w) \geqslant \kappa(0) = 1 \\ &\rho(w) \geqslant \rho(0) = 1 \\ &\sigma(w) = w^{-p} (w \to 0)\,. \end{aligned} \tag{6.12}$$

According to (6.10) :

$$a(\mathcal{S}) = P^{-1}(\mathcal{S})\, a - Q(\mathcal{S})\, g^2 \tag{6.13}$$

with

$$Q(\mathcal{S}) = \frac{5}{18}\,\sigma^2(w)\,[w(\mathcal{S})]^{2p-1} \quad 2p - 1 = -3/11\,.$$

$\mathcal{S}$ is determined up to a numerical factor by equation (6.4). $\mathcal{S}$ appears only *via* $\ln \mathcal{S}/s_0$ in the functions of $\mathcal{S}$ and the numerical factor in $\mathcal{S}$ corresponds to an additive constant besides the dominant logarithm. A systematic study of *corrections* to the scaling equation (6.2) would be necessary to determine this additive constant.

A further condition determines the *tricritical domain*. The *critical* line $a(\mathcal{S}) = 0$ must not be reached. Owing to (6.13) it could be reached if the excluded volume parameter were too large. Thus the condition is :

$$g^2\, Q(\mathcal{S}) \leqslant |\, a(\mathcal{S})\,|\,, \tag{6.14}$$

in agreement with the tricritical condition of reference [11] ([7]).

For $\mathcal{S}$ satisfying equation (6.4) the r.h.s. of (6.2) (6.2*a*) can be calculated as expansions in powers of $w(\mathcal{S})$ or in the number of loops. For instance we use the formal expansion (5.9) and (6.2*a*) (6.9) and get the value of $\Gamma^{(2)}$ ([8]) :

$$\begin{aligned} \Gamma^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) &= \Gamma_{\mathrm{T}}^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; f = 0) \\ &= K^2(\mathcal{S})\left(k^2 + a(\mathcal{S}) - \frac{1}{12\pi}\, g(\mathcal{S})\, a^{1/2}(\mathcal{S}) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2^4.\pi^2.15}\, a(\mathcal{S})\, w(\mathcal{S}) + \cdots\right) \end{aligned} \tag{6.15}$$

7. **The single chain near the tricritical point.** — The physical quantities characterizing one chain can be deduced from the partition function (4.6) :

$${}^{+}\tilde{\mathfrak{Z}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; S) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} \mathrm{d}a_0\, \mathrm{e}^{a_0 S/2} [\Gamma^{(2)}]^{-1}\,, \tag{7.1}$$

where the contour of integration lies on the right hand side of the singularities of the integrand and is closed at infinity on the left.

The computation of (7.1) is performed in Appendix C. Near the tricritical point, one has to use the renormalized form (6.15) and not the simple perturbation result (5.9). One finds

$$\begin{aligned} {}^{+}\tilde{\mathfrak{Z}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; S) &= K^{-2}(S)\, P(S) \times \\ &\quad \times \exp[\mathcal{F}(S)]\, Z(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; S) \end{aligned} \tag{7.2}$$

where $\mathcal{F}(S)$ is a partial free energy

$$\mathcal{F}(S) = \frac{1}{2} S[a_{0\mathrm{t}} - g c_{\mathrm{t}} + g^2\, Q(S)\, P(S)] \tag{7.3}$$

where $a_{0\mathrm{t}}$ and c_{t} are given in (5.5) (5.7*a*).

The expansion of the partial partition function Z in powers of k^2 is given by :

$$\begin{aligned} Z(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; S) = 1 + \frac{1}{3}(2\pi)^{-3/2}\, g(S)\,[P(S)\,S]^{1/2} - \frac{(2\pi)^{-2}}{60}\, w(S) - \\ - \frac{k^2 S}{2}\left(1 + \frac{4}{9}(2\pi)^{-3/2}\, g(S)\,[P(S)\,S]^{1/2} - \frac{(2\pi)^{-2}}{30}\, w(S)\right) + \cdots \end{aligned} \tag{7.4}$$

([6]) Equation (6.10) for g shows that $g(\mathcal{S})$ vanishes for $\mathcal{S}/s_0$ large. This is consistent with the above discussion about the irrelevance of the perturbation in g very close to the tricritical point. In equation (6.11), the multiplicative renormalization of a by a factor $P^{-1}(\mathcal{S})$ corresponds to the usual renormalization of the square mass a into $a^{2\nu}$ near a critical point. Here the fixed point is Gaussian ($\nu = 1/2$) and there are only logarithmic corrections to scaling.

([7]) This condition is the correct renormalized form of the « naive » irrelevance condition $g^2 \lesssim a$ for $(\varphi^2)^2$ terms.

([8]) The coefficient of k^2 in (5.9*a*) is taken into account in $K^2(\mathcal{S})$.

Interpreting these formulas, one sees that the area $\mathcal{S}$ which was appearing in all the renormalized $\mathcal{S}$-parameters, has been transformed by the integration process into the Brownian area S. $\mathcal{S}$ is implicitly defined by (6.4) : $\mathcal{S} = \text{const.} \mid a^{-1}(\mathcal{S}) \mid$. It appears then that the dominant contributions to the integral (7.1) come from values of $a(\mathcal{S})$ such that (see Appendix C) :

$$\mid a(\mathcal{S}) \mid = \text{const.}\, S^{-1}\,, \tag{7.5}$$

which, in turn, implies $\mathcal{S} \approx S$.

We can now evaluate the square radius $\mathbb{R}^2$ (2.13), by using (7.4) and we find its expansion in powers of $g(S)$, $w(S)$:

$$\mathbb{R}^2 = \mathrm{d}S\, P(S)\left(1 + \frac{1}{9}(2\pi)^{-3/2}\, g(S)\,[SP(S)]^{1/2} - \right.$$
$$\left. - \frac{(2\pi)^{-2}}{60}\, w(S)\right). \tag{7.6}$$

Using (6.10) and the expansion (6.11a) we finally obtain :

$$\mathbb{R}^2 = \mathrm{d}S\, \rho(w)\left[1 + \frac{1}{9}(2\pi)^{-3/2}\, \sigma(w)\, \rho^{1/2}(w) \times \right.$$
$$\left. \times\, g S^{1/2}[w(S)]^{p} - \frac{37}{60.33}(2\pi)^{-2}\, w(S)\right] \tag{7.7}$$

where the prefactors $\rho(w)$ and $\sigma(w)$ are defined in (6.12) and where (see (6.8))

$$w(S) = \frac{60(2\pi)^2}{11}\, \frac{1}{\ln S/s_0}\,. \tag{7.8}$$

This result extends the result of reference [5] to deviations ($g \neq 0$) from the theta-point. In our formalism $g = 0$ corresponds to the location of the θ-point of an infinite chain. At that point one has for a finite chain :

$$\mathbb{R}^2 = \mathrm{d}S\, \rho(w)\left(1 - \frac{37}{3(11)^2}(\ln S/s_0)^{-1}\right), \quad \rho(w) > 1 \tag{7.9}$$

a result which differs from that of references [5, 9], by a change of sign of the logarithmic correction and the appearance of the function $\rho(w)$ [20]. According to (7.7) the infinite chain at the theta-point appears to be swollen by three-body interactions, and this swelling is reduced for finite chains by a logarithmic correction.

It is not desirable to define an effective theta-point for a finite chain by the condition $\mathbb{R}^2 = \mathrm{d}S$ because of the limit (7.9) for infinite chains at the θ-point. In analogy with the case $S \to \infty$, one can define an effective point $\theta(S)$, by the condition $\mathbb{R}^2 = \mathrm{d}S\, \rho(w)$. This occurs for a value of g of order (see (7.7))

$$g_S \sim \sigma^{-1}(w)\, \rho^{-1/2}(w)\, S^{-1/2}\, [w(S)]^{1-p} \tag{7.10}$$

and the deviation from the asymptotic point $\theta(\infty) = \theta$ is, owing to (5.8) :

$$\frac{\theta(S) - \theta(\infty)}{\theta(\infty)} \sim \sigma^{-1}(w)\, (S/s_0)^{-1/2}\, (\ln S/s_0)^{-7/11}\,. \tag{7.11}$$

The above formulae involve the asymptotic functions (6.8) (6.10) and are valid for very long chains satisfying (see (6.7))

$$w \ln S/s_0 \gg 1\,. \tag{7.12}$$

Otherwise a simple perturbation expansion in powers of the small quantity w would be valid. The tricritical range of values which are allowed for the excluded volume parameter g, is given by the condition (6.14), which we transform according to (6.11) (7.5) into :

$$\mid g \mid \lesssim Q^{-1/2}(S)\, S^{-1/2}\, P^{-1/2}(S) \tag{7.13}$$

which in turn can be written with the help of the definition (6.13) of $Q(S)$ and of equation (6.11a) for $P(S)$:

$$\mid g \mid \lesssim \rho^{-1/2}(w)\, \sigma^{-1}(w)\, [w(S)]^{1/2-p}\, S^{-1/2}\,,$$
$$\tfrac{1}{2} - p = 3/22\,. \tag{7.14}$$

If we use, for a small w, the form $\sigma(w) = w^{-p}$ and also the expression (7.8) of $w(S)$, we finally find a tricritical domain

$$\mid g \mid \lesssim w^{1/2}\, \rho^{-1/2}(w)\, (w \ln S/s_0)^{-3/22}\, S^{-1/2}\,. \tag{7.15}$$

The exponent $-3/22$ for the logarithm agrees with that found phenomenologically by P. G. de Gennes [7].

7.1 Energy and specific heat of the chain. — The energy $(\delta_t \mathcal{F})$ (2.18) can be calculated from the free energy :

$$\ln V^{-1}\, {}^{+}\tilde{\mathcal{Z}}_\beta(S) = \ln {}^{+}\tilde{\mathcal{Z}}(0, 0;\, \beta^{-1} S)\,,$$

where we have used the dimensional scaling relations (2.16). By considering the partition function (7.2), we see that the dominant contribution to $\ln {}^{+}\mathcal{Z}_\beta$ is the free energy $\mathcal{F}$ while the other terms give small non extensive contributions (non proportional to S). Therefore

$$\ln V^{-1}\, {}^{+}\mathcal{Z}_\beta(S) = \mathcal{F}(\beta^{-1} S) + \cdots\,. \tag{7.16}$$

The expression for this free-energy is given by (7.3) and must be written according to the dimensional equation (2.16). We shall use here for clarity the bare constants g_0, w, s_0 characterizing the model. Recalling equations (5.5) (5.7) (5.7a)

$$a_{0t} = s_0^{-1}\, f_1(w)$$
$$g = g_0 - g_{0t} = g_0 - s_0^{-1/2}\, f_2(w) \tag{7.17}$$
$$c_t = s_0^{-1/2} f_3(w)$$

we find for the free energy

$$\mathcal{F}(S) = \tfrac{1}{2} S[s_0^{-1} f_1(w) - (g_0 - s_0^{-1/2} f_2(w)) s_0^{-1/2} f_3(w) + + (g_0 - s_0^{-1/2} f_2(w))^2 Q(S) P(S)] \quad (7.18)$$

Relation (2.16) yields

$$\mathcal{F}(\beta^{-1} S) = \tfrac{1}{2} \beta^{-1} S \{ \beta s_0^{-1} f_1(\beta^4 w) - - [\beta^3 g_0 - \beta^{1/2} s_0^{-1/2} f_2(\beta^4 w)] \beta^{1/2} s_0^{-1/2} f_3(\beta^4 w) + + [\beta^3 g_0 - \beta^{1/2} s_0^{-1/2} f_2(\beta^4 w)]^2 Q(\beta^{-1} S) P(\beta^{-1} S) \}. \quad (7.19)$$

The calculation of $(\delta\mathcal{A})$, $(\delta\mathcal{A}^2)$ can now be readily performed. Clearly there are many terms and we shall give here the results only in the vicinity of the tricritical point, that is for an excluded volume parameter g small. The quantity $Q(S)$ (6.13) reads

$$Q(S) = \frac{5}{18} \sigma^2(w) [w(S)]^{2p-1} \cong \frac{5}{18} w^{-1} \left(\frac{11}{60(2\pi)^2} w \ln S/s_0 \right)^{1-2p} \quad (1 - 2p = 3/11) \quad (7.20)$$

where we have replaced $\sigma(w)$ by its expression for w small, w^{-p}. According to the asymptotic condition (7.12), $Q(S)$ is *large*.

One finally finds, after some manipulations, for $g \to 0$:

$$(\delta\mathcal{A}) = \frac{\partial}{\partial\beta} \ln {}^{+}\mathcal{Z}_\beta(S)\,|_{\beta=1} = \frac{\partial}{\partial\beta} \mathcal{F}(\beta^{-1} S)\,|_{\beta=1} + \cdots = S/s_0 \tfrac{1}{2} [4 w f_1'(w) - (\tfrac{5}{2} f_2(w) - 4 w f_2'(w)) f_3(w) + 2 Q(S) \rho(w) g s_0^{1/2} (\tfrac{5}{2} f_2(w) - 4 w f_2'(w)) + \mathcal{O}(g s_0^{1/2}, g^2 s_0 Q(S))]. \quad (7.21)$$

We can therefore write the displacement in the energy of a single chain, near its tricritical point, in the form

$$(\delta\mathcal{A}) = [A(w) + B(w) g s_0^{1/2} Q(S)] S/s_0 \quad (7.22)$$

where A and B can be read directly from expression (7.21). The dominant contribution is given by the first term and is proportional to the area S. The second term is proportional to g (and varies linearly with the temperature). Its maximal order of magnitude $\mathcal{O}$ can be obtained with the help of the tricritical condition (7.13). At the border of the tricritical domain for g, one has :

$$\mathcal{O}\{ B(w) g s_0^{1/2} Q(S) S/s_0 \} = w (S/s_0)^{1/2} Q^{1/2}(S) \quad (7.23)$$

and this can be written, by using the expression (7.20) for $Q(S)$:

$$\mathcal{O}\{ \ldots \} = w^{1/2} (w \ln S/s_0)^{3/22} (S/s_0)^{1/2}. \quad (7.24)$$

Thus these corrections are always small when compared to the extensive energy term $A(w) S/s_0$.

It is instructive to calculate $A(w)$ to first order in w and this can be done with the help of the expressions (5.6) and (5.7*b*) for f_1, f_2, f_3 (for $n = 0$). One finds

$$(\delta\mathcal{A}) = A(w) S/s_0 + \mathcal{O}(g), \quad A(w) = \frac{w}{60(2\pi)^3} + \mathcal{O}(w^2). \quad (7.25)$$

There is therefore a positive and extensive shift in energy at the θ-point.

On the other hand, non extensive corrections to the formula (7.25) could be systematically calculated by starting from the complete expression (7.2) for the partition function instead of taking only the extensive part (7.16).

For the specific heat $(\delta\mathcal{A}^2)$, the calculation follows the same line of reasoning. One has to evaluate

$$(\delta\mathcal{A}^2) = \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} \ln {}^{+}\mathcal{Z}_\beta(S)\,|_{\beta=1} = \frac{\partial^2}{\partial\beta^2} \mathcal{F}(\beta^{-1} S)\,|_{\beta=1} + \cdots \quad (7.26)$$

and this can be done with the help of the expression of $\mathcal{F}$ (7.19). We shall give here only the dominant term at the θ-point : $g = g_0 - s_0^{-1/2} f_2(w) = 0$. A glance at the form (7.18) of the free-energy shows that this dominant term in the specific heat arises from the part $\delta\mathcal{F} = S/2\, g^2\, Q(S)\, P(S)$, because of the presence of the large $Q(S)$, and because two successive derivatives with respect to β suppress the factor g^2. Starting from (7.19), one obtains at $g = 0$:

$$(\delta\mathcal{A}^2) = \left(\frac{5}{2} f_2(w) - 4 w f_2'(w) \right)^2 Q(S) P(S) S/s_0. \quad (7.27)$$

More explicitly, using the form (7.20) of $Q(S)$ and the approximation $P(S) = \rho(w) + \cdots$, one obtains the specific heat at the theta-point :

$$(\delta\mathcal{A}^2) = C(w) \left(\frac{11}{60(2\pi)^2} \ln S/s_0 \right)^{1-2p} S/s_0, \quad 1 - 2p = 3/11 \quad (7.28)$$

with

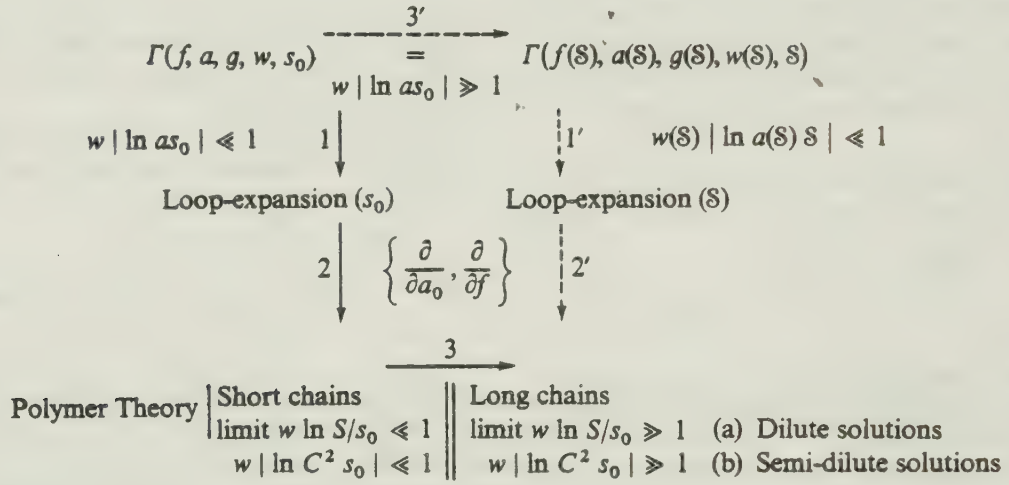
$$C(w) = \frac{5}{18} \sigma^2(w) \rho(w) \left(\frac{5}{2} f_2(w) - 4 w f_2'(w) \right)^2 = \frac{w^{2-2p}}{20(2\pi)^3} [1 + \mathcal{O}(w)]. \quad (7.29)$$

The exponent $1 - 2p = 3/11$ of the diverging logarithm agrees with that found by P. G. de Gennes [7]. It is also consistent with numerical simulations [21].

8. **Formal loop-expansion for polymer solutions.** — For systems of several chains, one uses the description by the grand ensemble of sections 3, 4. Because the chemical potential « a » corresponds only to the total area of the set of chains (see (3.1)), there will be a certain polydispersity inherent in this method. However, in the limit of a single chain, we shall compare the results with the exact calculations (using the inverse Laplace transform) given in previous section. For semi-dilute solutions, in the large overlap limit, the results are independent of the areas of the chains. Thus it is expected that the polydispersity does not play an important role [22, 23].

To treat the cases of dilute solutions and semi-dilute solutions on the same level, we use a loop-expansion [17] ([9]).

Let us indicate the general philosophy of the procedure. For *short* chains in solution there are no tricritical divergences. Thus, in field theory, a simple loop-expansion of the generating functional $\Gamma(f)$ in terms of parameters f, a, g, w, s_0 is sufficient. Once a and f are eliminated in favour of C and $\mathbb{C}$ one obtains physical laws for short chains in solution with weak three-body interactions. This corresponds to path 1 + 2 of the scheme :



where $\left\{ \frac{\partial}{\partial a_0}, \frac{\partial}{\partial f} \right\}$ represents symbolically the equations (4.8) relating the $n = 0$ field theory to polymer theory.

Short chains in dilute solution correspond to the condition $w \ln S/s_0 \ll 1$ (see section 7). Short chains in semi-dilute solution correspond to the condition $w \mid \ln C^2 s_0 \mid \ll 1$ with $C^2 s_0 < 1$, as will be shown in section 9 ([10]).

On the other hand, if the chains are *long*, then tricritical divergences appear in the corresponding field theory : $w \mid \ln as_0 \mid \gg 1$, and the loop-expansion breaks down. Then the scaling equation (6.2) holds and one can follow path $3' + 1' + 2'$. The loop-expansion is regular for the scaling theory measured on the scale $\mathcal{S}$ ($\mathcal{S}$ being defined in equation (6.4) as a function of a). The elimination 2' of a and f in favour of C and $\mathbb{C}$ then yields the tricritical laws for long polymer chains.

An alternative way for obtaining the tricritical laws for polymers, consists in following step 3 after steps 1 + 2. 3 corresponds to the substitution 3' in field theory of $f(\mathcal{S})$, $a(\mathcal{S})$, $g(\mathcal{S})$, $w(\mathcal{S})$ for f, a, g, w. 3 is a similar substitution of certain scaling functions for polymers $\mathbb{C}(\mathcal{S})$, $C(\mathcal{S})$, $g(\mathcal{S})$, $w(\mathcal{S})$ (to be defined below) for the parameters $\mathbb{C}$, C, g, w. We shall follow path 1 + 2 + 3 because it gives the loop expansion 1 + 2 for short chains, which can be compared to previous existing results, and relates by 3 the equations for short and long chains.

Let us now give the loop-expansion (step 1) and the physical quantities for short chains (step 2).

For the grand potential $\Gamma\{\mathbf{f}\}$, the expansion reads [17] to one-loop order :

$$\Gamma\{\mathbf{f}\} = \int \mathrm{d}^d x\, \mathfrak{L}(\mathbf{f}) + \frac{1}{2}\,\mathrm{tr} \int \mathrm{d}^d x \ln \mathfrak{L}^{(2)}(x, x; \mathbf{f}) + \cdots \tag{8.1}$$

([9]) This loop-expansion is performed on the vertex functions of the field theory (4.2), which are « 1-line-irreducible ». Thus, this loop-expansion is not strictly equivalent to the loop-expansion of the 1 vertex-irreducible parts of the Green functions, which has been presented in references [23, 24]. However, we shall obtain equivalent results in the limits we are interested in.

([10]) Of course, in semi-dilute solutions, the chains overlap and are not, strictly speaking, « short ». Semi-dilute solutions correspond to a value $C^2 S \gg 1$. The portion $\tilde{S}$ of Brownian area between overlaps along a chain is then roughly $\tilde{S} \approx C^{-2}$. Physically $\tilde{S}/s_0 > 1$, or $C^2 s_0 < 1$. « Short chains » correspond to finite values of $\tilde{S}/s_0$ such that $w \ln \tilde{S}/s_0 = w \mid \ln C^2 s_0 \mid$ is small. This corresponds really to short *intrachains*. On the other hand, the tricritical limit $w \ln \tilde{S}/s_0 = w \mid \ln C^2 s_0 \mid \to \infty$ corresponds to large intrachains in a semi-dilute solution (see section 9).

where $\mathfrak{L}^{(2)}$ is the operator :

$$\mathfrak{L}^{(2)}_{ij}(x, y; \mathbf{f}) = \frac{\partial^2 \mathfrak{L}(\mathbf{f})}{\partial f^i(x)\, \partial f^j(y)}.$$

The trace in (8.1) is taken with respect to the indices i and j.

For a uniform f, the grand potential $\Gamma(f)$ reads :

$$\Gamma(f) = \mathfrak{L}(f) + \frac{1}{2} V^{-1} \operatorname{tr} \int \mathrm{d}^d x \ln \mathfrak{L}^{(2)}(x, x; f) + \cdots$$

The calculation is made in II, and the result has a limit for $s_0 \to 0$, when expressed in terms of the parameters a, g given by (5.6). For $d = 3$ and $n = 0$, one obtains :

$$\Gamma(f) = \Gamma_0(f) + \Gamma_1(f) + \cdots \tag{8.2}$$

where the zero-loop or mean field order reads

$$\Gamma_0(f) = \mathfrak{L}(f) = \frac{1}{2} a f^2 + \frac{1}{4!} g f^4 + \frac{1}{6!} w f^6 \tag{8.3}$$

followed by the one-loop order :

$$\Gamma_1(f) = -\frac{1}{12\pi} [X^{3/2}(f^2) - Y^{3/2}(f^2)] \tag{8.4}$$

with :

$$X(f^2) = \frac{\partial^2 \Gamma_0(f)}{\partial f^2} = a + \frac{1}{2} g f^2 + \frac{1}{4!} w f^4$$

$$Y(f^2) = \frac{1}{f} \frac{\partial \Gamma_0(f)}{\partial f} = a + \frac{1}{3!} g f^2 + \frac{1}{5!} w f^4 \tag{8.5}$$

(8.4) agrees with the result of reference [22].

The loop-expansion of the transverse vertex function (4.11) (4.12) can be calculated from the expansion of $\Gamma\{\mathbf{f}\}$ and reads, to one-loop [25] :

$$\Gamma^{(2)}_{\mathrm{T}}(0, 0; f) = \frac{1}{f} \frac{1}{\partial f} [\Gamma_0(f) + \Gamma_1(f) + \cdots] \tag{8.6}$$

$$= Y(f^2) - \frac{1}{12\pi} \frac{1}{f} \frac{\partial}{\partial f} \times \times (X^{3/2}(f^2) - Y^{3/2}(f^2))$$

$$\frac{\partial \Gamma^{(2)}_{\mathrm{T}}}{\partial k^2}(0, 0; f) = 1 + \frac{1}{12\pi} f^{-2} [X^{1/2}(f^2) - Y^{1/2}(f^2)]^2 \times \times [X^{1/2}(f^2) + Y^{1/2}(f^2)]^{-1}. \tag{8.7}$$

The elimination at the one-loop level of the variables a and f in favour of the new variables C and $\mathbb{C}$ defined by

$$C \equiv 2 \frac{\partial}{\partial a} \Gamma(f), \quad \mathbb{C} = \frac{1}{2} f \frac{\partial}{\partial f} \Gamma(f) \tag{8.8}$$

is performed in Appendix D. We find for the osmotic pressure Π (4.3) and for the square radius $\mathcal{R}^2$ (4.4) :

$$\Pi\beta = \mathbb{C} + \frac{g}{24} C^2 + \frac{w}{3.5!} C^3 - - \frac{3}{2} \frac{1}{12\pi} C X^{1/2}(X' - Y') + \frac{1}{12\pi}(X^{3/2} - Y^{3/2}). \tag{8.9}$$

$$\mathcal{R}^2 = \mathrm{d}C/\mathbb{C} \left\{ 1 + \frac{1}{12\pi C}(X^{1/2} - Y^{1/2}) \times \times \left[3 + \frac{(X^{1/2} - Y^{1/2})^2}{X - Y} \right] \right\} \tag{8.10}$$

where the quantities X, Y, X', Y' are given in terms of polymer variables by

$$X = 2\,\mathbb{C}/C + \frac{g}{3} C + \frac{w}{30} C^2, \quad Y = 2\,\mathbb{C}/C$$
$$X' = \frac{g}{2} + \frac{w}{12} C, \qquad Y' = \frac{g}{6} + \frac{w}{60} C. \tag{8.11}$$

The quantities depending on X, Y... in (8.9) (8.10) are the one-loop corrections. To zeroth order, one has also the relation

$$a = 2\,\mathbb{C}/C - \frac{g}{3!} C - \frac{g}{5!} C^2. \tag{8.12}$$

In this grand canonical formalism, the mean area S of the chains is naturally defined by

$$S = C/\mathbb{C}. \tag{8.13}$$

Before turning to the renormalization results, we shall distinguish between the two limits of dilute and semi-dilute solutions of short chains.

8.1 Dilute solutions of short chains. — One lets the area concentration C go to zero, and any expression containing positive powers of C will be considered as a small parameter. The mean area S is fixed.

According to (8.11) (8.12), the parameter a for dilute solutions is related to the mean area S by

$$a = 2 S^{-1} + \mathcal{O}(gC, wC^2). \tag{8.14}$$

Expanding in the expressions (8.9) (8.10) all polynomials in $X^{1/2}$, $Y^{1/2}$ in powers of the small quantity X-Y, one easily finds

$$\Pi\beta = \mathbb{C} + \frac{g}{24} C^2 + \frac{w}{3.5!} C^3 - \frac{1}{20.12\pi} w C^2 (2\,\mathbb{C}/C)^{1/2} + + C^2 (\mathbb{C}/C)^{-1/2}\, \mathcal{O}(g^2, gwC, w^2 C^2). \tag{8.15}$$

$$\mathcal{R}^2 = \mathrm{d}C/\mathbb{C} \left\{ 1 + \frac{1}{24\pi} \left(g + \frac{wC}{10} \right) (2\,\mathbb{C}/C)^{-1/2} + + C(\mathbb{C}/C)^{-3/2}\, \mathcal{O}(g^2, gwC, w^2 C^2) + \cdots \right\}. \tag{8.16a}$$

The one-loop expansion of $\mathcal{R}^2$ should be, in the limit $C \to 0$, corrected by a two-loop term which does not vanish at $C = 0$, and which is proportional to w. We find (Appendix E)

$$\delta\mathcal{R}^2 = \mathrm{d}C/\mathbb{C}\left(-\frac{(2\pi)^{-2}}{60}w\right), \qquad (8.16b)$$

to be added to (8.16*a*).

We are now in position to compare these results for $\mathcal{R}^2$, obtained within the realm of the polydisperse grand ensemble, with the exact square radius $\mathbb{R}^2$ for a single chain, calculated in section 7, by the inverse Laplace transform method. Its expression is taken from Appendix C and reads to first order in g, w (without renormalization) :

$$\mathbb{R}^2 = \mathrm{d}S\left\{1 + \frac{1}{9}(2\pi)^{-3/2} gS^{1/2} - \frac{(2\pi)^{-2}}{60}w\right\}. \qquad (8.17)$$

The comparison with $\mathcal{R}^2$ (8.16*a*, *b*) for $C = 0$, shows that the term depending on the area S, $gS^{1/2}$, has a different coefficient in the polydisperse grand ensemble. Terms depending on the area S are sensitive to the intrinsic polydispersity effects of the method, while the others do not seem to be so, in agreement with a discussion by M. A. Moore [22]. As a consequence, the numerical coefficient of the concentration dependent term in (8.16*a*) is almost certainly not the coefficient one would obtain for a monodisperse system. We have also calculated the osmotic pressure Π for monodisperse chains, using the initial Lagrangian (2.3) (2.4). We find by simple perturbation theory, to the same order :

$$\Pi\beta = \mathbb{C} + \left(\frac{g}{24} - \frac{1}{30}(2\pi)^{-3/2} wS^{-1/2}\right)C^2 + \frac{w}{3.5!}C^3 + \cdots. \qquad (8.18)$$

It is quite similar to the grand canonical result (8.15) but, here again, the numerical coefficients of the term proportional to $S^{1/2}$ are different.

8.2 Semi-dilute solutions (short intrachains). — When the mean area S is too large for (8.14) to be valid, the chains are in semi-dilute solution. The semi-dilute behaviour corresponds to the limit

$$\left.\begin{array}{l} S \to \infty\,, \quad C \text{ fixed} \\ wC^2 S \gg 1 \end{array}\right\} \qquad (8.19)$$

and in this limit, the loop-expansion for the polydisperse grand ensemble should give the same results as perturbation theory for monodisperse chains.

In the loop formalism (eq. 8.11), the inverse area S^{-1} is small when compared to other quantities having the same dimension (like wC^2) and one can set formally $Y = 2S^{-1} + \cdots \to 0$. Thus the equation (8.12) gives a value for the parameter a

$$a = -\frac{g}{3!}C - \frac{w}{5!}C^2 + \mathcal{O}(S^{-1}). \qquad (8.20)$$

The osmotic pressure (8.15) at the one-loop level reads therefore, by using equation (8.12) :

$$\Pi\beta = \mathbb{C} + \frac{g}{24}C^2 + \frac{w}{3.5!}C^3 + \delta\Pi\beta \qquad (8.21)$$

with

$$\delta\Pi\beta = -\frac{C^{3/2}}{12\pi}\left(\frac{g}{6} + \frac{w}{15}C\right)\left(\frac{g}{3} + \frac{wC}{30}\right)^{1/2} + \mathcal{O}(wC^2 S^{-1/2}). \qquad (8.22)$$

For $w = 0$, one recovers the result of S. F. Edwards [26] with the numerical coefficient given in references [22, 23].

Using (8.11), the square radius $\mathcal{R}^2$ (8.10) for semi-dilute solutions is found to be

$$\mathcal{R}^2 = \mathrm{d}S\left\{1 + \frac{1}{3\pi C^{1/2}}\left(\frac{g}{3} + \frac{wC}{30}\right)^{1/2} + \mathcal{O}[(CS^{1/2})^{-1}]\right\}. \qquad (8.23)$$

This formula generalizes to $w \neq 0$ the result of S. F. Edwards [26] and coincides with it for $w = 0$, while in reference [27], the numerical coefficient is different. The contribution from (8.7) was not taken into account there [28].

This completes the set of perturbation formulae describing short chains near the θ-point.

9. **Tricritical scaling laws for long chains in solution.** — The expressions obtained before are valid for short chains. Substitution of scaling variables for the old variables gives formulae which describe the tricritical behaviour of long chains, as will now be shown.

Consider the renormalization group equation (6.2)

$$\Gamma(f, a, g, w, s_0) = \Gamma(f(\mathcal{S}), a(\mathcal{S}), g(\mathcal{S}), w(\mathcal{S}), \mathcal{S}) \equiv \Gamma_{\mathcal{S}}. \qquad (6.2)$$

It follows that the total derivative $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mathcal{S}}\Gamma_{\mathcal{S}}$ vanishes

$$\mathcal{S}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mathcal{S}}\Gamma_{\mathcal{S}}|_{f,a,g,w,s_0} = 0 \qquad (9.1)$$

$\mathcal{S}$ is for the moment considered as a *free* parameter. Let us express Π (4.3) and $\mathcal{R}^2$ (4.4) in terms of the scaling $\mathcal{S}$-theory. Owing to the multiplicative renormalization (6.9) we have

$$f\frac{\partial}{\partial f}\bigg|_{a,g,w,s_0} \equiv f(\mathcal{S})\frac{\partial}{\partial f(\mathcal{S})}\bigg|_{a(\mathcal{S}),g(\mathcal{S}),w(\mathcal{S}),\mathcal{S}}. \qquad (9.2)$$

Therefore, using the renormalization group equations (6.2) and (6.2*a*), we find for (4.3) and (4.4)

$$\Pi\beta = f\frac{\partial}{\partial f}\Gamma - \Gamma = f(\mathcal{S})\frac{\partial}{\partial f(\mathcal{S})}\Gamma_{\mathcal{S}} - \Gamma_{\mathcal{S}}\,, \tag{9.3}$$

$$\mathcal{R}^2 = -\,2\,d\,\frac{\partial}{\partial k^2}\ln \Gamma^{(2)}_{\Gamma,\mathcal{S}}\,|_{k^2=0}\,,$$

where $\Gamma_{\mathcal{S}}$ and $\Gamma^{(2)}_{\Gamma,\mathcal{S}}$ are the functions Γ and $\Gamma^{(2)}_{\Gamma}$ calculated for the scaling parameters $f(\mathcal{S})$, $a(\mathcal{S})$, $g(\mathcal{S})$, $w(\mathcal{S})$, $\mathcal{S}$. Let us now define two auxiliary scaling variables

$$\mathbb{C}(\mathcal{S}) \equiv \frac{1}{2}f(\mathcal{S})\frac{\partial}{\partial f(\mathcal{S})}\Gamma_{\mathcal{S}}\,, \quad C(\mathcal{S}) \equiv 2\frac{\partial}{\partial a(\mathcal{S})}\Gamma_{\mathcal{S}} \tag{9.4}$$

(here $\Gamma_{\mathcal{S}}$ is considered to be a function of the scaling variables $a(\mathcal{S})$, ...). The scaling variables $\mathbb{C}(\mathcal{S})$, $C(\mathcal{S})$ play exactly the same role for $\Gamma_{\mathcal{S}}$ as the variables $\mathbb{C}$, C in (8.8) play for Γ_{s_0}. Thus the loop-expansion of the quantities (9.3) is directly obtained by replacing in equation (8.9) to (8.13) the symbols $\mathbb{C}$, C, g, w, a by $\mathbb{C}(\mathcal{S})$, $C(\mathcal{S})$, $g(\mathcal{S})$, $w(\mathcal{S})$, $a(\mathcal{S})$. One final step is required for expressing $\mathbb{C}(\mathcal{S})$, $C(\mathcal{S})$ in terms of the true physical concentrations $\mathbb{C}$ and C defined by (8.8). Using (6.2) and (9.2) yields

$$\mathbb{C} \equiv \frac{1}{2}f\frac{\partial}{\partial f}\Gamma = \frac{1}{2}f(\mathcal{S})\frac{\partial}{\partial f(\mathcal{S})}\Gamma_{\mathcal{S}} \equiv \mathbb{C}(\mathcal{S})$$

We use also $\dfrac{\partial}{\partial a} = P^{-1}(\mathcal{S})\dfrac{\partial}{\partial a(\mathcal{S})}$ obtained from (6.11), and we get [11]

$$C \equiv 2\frac{\partial}{\partial a}\Gamma = 2P^{-1}(\mathcal{S})\frac{\partial}{\partial a(\mathcal{S})}\Gamma_{\mathcal{S}} \equiv P^{-1}(\mathcal{S})\,C(\mathcal{S}).$$

So the rules for obtaining the tricritical results are the following : in the expansions of section 8 of the quantities describing the polymers, one replaces the parameters $(C, \mathbb{C}, g, w)$ by the set $(C(\mathcal{S}), \mathbb{C}(\mathcal{S}), g(\mathcal{S}), w(\mathcal{S}))$ equal to

$$(CP(\mathcal{S}), \mathbb{C}, g(\mathcal{S}), w(\mathcal{S}))\,. \tag{9.5}$$

In the same way, a becomes naturally :

$$a \to a(\mathcal{S})\,.$$

The mean area of the chains, defined by $C/\mathbb{C}$, is thus transformed, according to (9.5) into :

$$S \to SP(\mathcal{S})\,. \tag{9.5a}$$

This procedure will be complete when the determination of the area is made precise. $\mathcal{S}$ satisfies the basic relation (6.4) $\mathcal{S} = \text{const.}\,|\,a^{-1}(\mathcal{S})\,|$. The result for $\mathcal{S}$ for polymers depends on the concentration range.

9.1 Tricritical dilute set of long chains. — Equation (8.14) determines the value of the parameter a for a dilute set of chains and using (9.5*a*), we get

$$a(\mathcal{S}) = 2[SP(\mathcal{S})]^{-1}\,. \tag{9.6}$$

This is in agreement with the remark above (7.5). According to (6.4) one finds therefore :

$$\begin{aligned}\mathcal{S} &= \text{const.}\,SP(\mathcal{S})\\ &\cong \text{const.}\,SP(S) \cong \text{const.}\,\rho(w)\,S.\end{aligned} \tag{9.7}$$

Here the approximations made involve only logarithmic corrections. For dilute solutions $\mathcal{S}$ can be replaced by S in the logarithm, up to a numerical additive term :

$$\ln \mathcal{S}/s_0 \cong \ln S/s_0\,.$$

The rule (9.5) becomes therefore

$$(C, \mathbb{C}, S, g, w) \to (CP(S), \mathbb{C}, SP(S), g(S), w(S))\,. \tag{9.8}$$

All this renormalization procedure is necessary and valid in the asymptotic limit of very long chains satisfying (see eqs. (6.7) (6.8))

$$w \ln S/s_0 \gg 1 \tag{9.9}$$

and in this case

$$\begin{aligned} w(S) &= \frac{60(2\pi)^2}{11}(\ln S/s_0)^{-1}\\ P(S) &= \rho(w)\left\{1 - \frac{1}{(2\pi)^2\,45\,\times\,11}\,w(S)\right\}\\ g(S) &= gw^{-p}[w(S)]^p \quad (p = 4/11)\,.\end{aligned} \tag{9.10}$$

The concentration range corresponding to dilute tricritical chains can be obtained from equation (8.14), which gives in the proper tricritical variables :

$$w(S)\,C^2\,SP^3(S) \ll 1 \tag{9.11}$$

which becomes on using the expressions of w and P :

$$C^2 \ll \rho^{-3}(w)\,(\ln S/s_0)\,S^{-1}\,. \tag{9.12}$$

The result for the quantity $\mathbb{R}^2$ has been already given for a single tricritical chain in equation (7.6) and it can be also obtained by the substitution rule (9.8) directly applied to equation (8.17). We shall here give the form of the first concentration depen-

[11] This result does not depend on whether $\mathcal{S}$ is considered as a free variable or as an implicit function of a. For $\mathcal{S}(a)$, we have indeed $\dfrac{\partial}{\partial a}\Gamma = \left(\dfrac{\partial}{\partial a(\mathcal{S})}\Gamma_{\mathcal{S}}\right)P^{-1}(\mathcal{S}) + \left(\dfrac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\mathcal{S}}\Gamma_{\mathcal{S}}\right)\dfrac{\partial \mathcal{S}}{\partial a}$ and, because of (9.1), the second term vanishes.

dent term $\delta\mathcal{R}^2(C)$. Using equation (8.16*a*) and applying the rule (9.8), one gets, using $P(S) \approx \rho(w)$:

$$\delta\mathcal{R}^2(C) = \frac{1}{2^{1/2}.240\,\pi} d.S\rho^{5/2}(w)\, w(S)\, CS^{1/2} \quad (9.13)$$

where, in fact, $d = 3$. The numerical coefficient corresponds to a polydisperse system and certainly differs from that one would obtain for chains of equal areas S. The virial expansion for the osmotic pressure of the grand ensemble, and for very long chains can be obtained from equation (8.15), transformed according to the rule (9.8) :

$$\Pi\beta = \mathbb{C} + \left\{ \frac{1}{24} g(S) - \frac{1}{240} w(S) [SP(S)/2]^{-1/2} \right\} \times$$

$$\times P^2(S)\, C^2 + \frac{1}{3.5!} w(S)\, P^3(S)\, C^3 . \quad (9.14)$$

Using the asymptotic forms (6.10) (6.11*a*) giving $g(S)$, $P(S)$, one finds the tricritical expansion of the osmotic pressure :

$$\Pi\beta = \mathbb{C} + \left[\frac{\sigma(w)}{24} g[w(S)]^p - \frac{2^{1/2}}{240\,\pi} w(S)(S\rho(w))^{-1/2} \right] \times$$

$$\times \rho^2(w)\, C^2 + \frac{1}{3.5!} w(S)\, \rho^3(w)\, C^3 \quad (9.15)$$

where $w(S)$ is given by (9.10). Actually, according to the discussion of section 8, the osmotic pressure Π of a *monodisperse* set of chains is given by the formula (8.18), rather than by (8.15) and accordingly, the osmotic pressure Π of monodisperse tricritical chains is given by (9.15) with the change of numerical coefficient $\frac{2^{1/2}}{240\,\pi} \to \frac{1}{30(2\,\pi)^{3/2}}$. One can give a more universal form to the formula for Π by defining the expanded area of the chains ${}^eS$ by $\mathbb{R}^2 = \mathrm{d}\,{}^eS$, in presence of the interactions w and g_0. Using equation (7.7) we have to the leading order

$${}^eS = \rho(w)\, S + \cdots, \; C\rho(w) = \mathbb{C}\,{}^eS$$

and Π reads

$$\Pi\beta = \mathbb{C}F(g({}^eS)^{1/2},\; w({}^eS),\; \mathbb{C}({}^eS)^{3/2})$$

with

$$F(z, w({}^eS), X) = 1 + \left[\frac{1}{24} z[w({}^eS)]^{4/11} - \frac{w({}^eS)}{30(2\,\pi)^{3/2}} \right] \times$$

$$\times x + \frac{w({}^eS)}{3.5!} X^2 + \cdots, \quad (9.16)$$

One notes that, as distinct from the case of excluded volume, there is no « fixed point » value for the virial coefficients, but the coefficients involve here the universal function $w(S/s_0) \sim (\ln S/s_0)^{-1}$. The size of the tricritical domain, in which the above expansions are valid, has been given in equations (7.14) (7.15). In figure 4 this domain corresponds to region D.

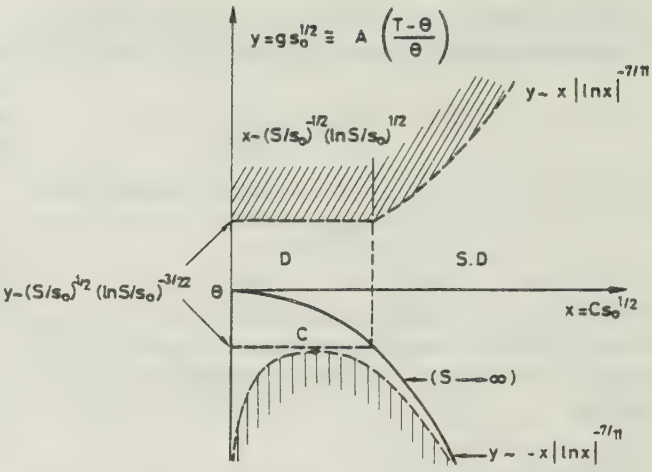


Fig. 4. — The shape of the tricritical domain for polymer solutions. D : dilute, S.D. : semi-dilute. Only the coexistence curve of a set of infinite chains ($S \to \infty$) has been drawn precisely (solid line). The dashed curve underneath represents the shape of the coexistence curve for finite chains. In the semi-dilute domain, the curves for finite S are asymptotic to the tricritical curve for $S \to \infty$.

9.2 SEMI-DILUTE SOLUTIONS (LONG INTRACHAINS). — In this range of concentration, the parameter a is formally given by equation (8.20) in which one can neglect the term involving g. The rule (9.5) gives here :

$$a(\mathcal{S}) = -\frac{1}{5!} w(\mathcal{S})\, P^2(\mathcal{S})\, C^2 . \quad (9.17)$$

The area $\mathcal{S}$ is then given by equation (6.4) and is related to the concentration C (having the dimension $(\text{area})^{-1/2}$) by

$$\mathcal{S} = \text{const.}\; w^{-1}(\mathcal{S})\, P^{-2}(\mathcal{S})\, C^{-2} .$$

Omitting ln ln-terms, this can be solved to yield

$$\ln (C^2 s_0)^{-1} = \ln \mathcal{S}/s_0 . \quad (9.18)$$

In this expression, $s_0/\mathcal{S} \approx C^2 s_0$ is to be regarded as a very small quantity. One has therefore (see (6.8))

$$w(C^{-2}) = \frac{60}{11} (2\,\pi)^2 \,|\ln C^2 s_0|^{-1} . \quad (9.19)$$

The transformation rule (9.5) for tricritical semi-dilute solutions is then

$$(C, \mathbb{C}, g, w) \to (C\rho, \mathbb{C}, g(C^{-2}), w(C^{-2})) \quad (9.20)$$

where we have set $P(C^{-2}) \cong P(\infty) = \rho(w)$.

One must note that the tricritical theory is relevant provided the parameter $C^2 s_0$ is sufficiently small to satisfy the tricritical asymptotic condition (6.7) :

$$w\,|\ln C^2 s_0| \gg 1 . \quad (9.21)$$

In the opposite case, the simple perturbation expansion of section 8 works.

On the other hand, the domain of semi-dilute solutions corresponds to a parameter $C^2 S$ satisfying (use (8.19) and (9.20)) :

$$\rho^3(w)\, w(C^{-2})\, C^2 S \gtrsim 1 . \qquad (9.22)$$

Thus, semi-dilute solutions, which correspond to large values of the characteristic dimensionless parameter $C^2 S$, possess tricritical properties if and only if the other dimensionless parameter $C^2 s_0$ is very small and satisfies (9.21).

In this case, the quantities Π and $\mathcal{R}^2$ must be calculated from the formal expansions (8.21) (8.23) and by using the rule (9.20).

One finds :

$$\Pi\beta = \frac{1}{3.5\,!}\, w(C^{-2})\,(C\rho(w))^3 + \\ + \frac{1}{24}\, g(C^{-2})\,(C\rho(w))^2 + \cdots \qquad (9.23)$$

where we have kept only the dominant orders of the expansion for simplicity. The others can be obtained straightforwardly from (8.22). It can be rewritten as (see (6.10))

$$\Pi\beta = \frac{1}{3.5\,!}\, w(C^{-2})\,(C\rho(w))^3 + \frac{1}{24} \times \\ \times\, g\sigma(w)\,[w(C^{-2})]^p\,(C\rho(w))^2 + \cdots \qquad (9.24)$$

where $w(C^{-2})$ is given by (9.19) and $p = 4/11$. $\mathcal{R}^2$ is similarly given by the tricritical expansion :

$$\mathcal{R}^2 = \mathrm{d}S\,\rho(w)\left\{ 1 + \frac{1}{3\,\pi(C\rho(w))^{1/2}} \times \right. \\ \left. \times \left[\frac{\sigma(w)}{3}\, g[w(C^{-2})]^p + \frac{w(C^{-2})}{30}\, C\rho(w) \right]^{1/2} + \cdots \right\}. \qquad (9.25)$$

The shape of the tricritical θ domain in the (C, g) plane and for the semi-dilute case is determined by insuring that the first term of Π (9.24) dominates the second one :

$$|\, g \,| \lesssim \rho(w)\, \sigma^{-1}(w)\, [w(C^{-2})]^{1-p}\, C \qquad (9.26)$$

with $1 - p = 7/11$. It is easy to check that this condition coincides with the tricritical condition (6.14) rewritten with the help of (9.17). According to (9.26) and to (9.19) the tricritical effects are expected to dominate the critical effects associated with the excluded volume g, in the domain (Fig. 4)

$$|\, g \,| \lesssim w(w\,|\ln C^2 s_0\,|)^{-7/11}\, C . \qquad (9.26a)$$

One can also, in this formalism, determine the shape of the coexistence curve in the semi-dilute regime, or, equivalently, in the limit of infinite chains ($S \to \infty$). For infinite chains, the left hand branch of the coexistence curve in the (C, g) plane is given by the half axis :

$$g < 0 , \qquad C = 0 . \qquad (9.27)$$

Therefore $\Pi = 0$ for this branch. The right hand branch, corresponding to the concentrated phase, has thus at equilibrium the same osmotic pressure $\Pi = 0$. Using (9.24), we find the value g_e of g on the coexistence curve :

$$g_e = -\frac{1}{15}\, \sigma^{-1}(w)\, [w(C^{-2})]^{1-p}\, C\rho(w) \quad (1-p=7/11) . \qquad (9.28)$$

For w small (but (9.21) still large), one can use (6.12) (9.19) to write g_e explicitly :

$$g_e \cong -\frac{1}{15}\, w\left(\frac{11}{60(2\pi)^2}\, w\,|\ln C^2 s_0\,| \right)^{-7/11} C .$$

The right hand branch of the coexistence curve of infinite chains has therefore a zero slope at the origin (Fig. 4), a feature characteristic of tricritical phenomena. However one must be cautious because, as could be expected, this curve lies on the border of the domain of validity of the tricritical theory, as is obvious from equation (9.26). How to treat critical effects associated with g and tricritical effects of w on an equal footing is still an open problem.

On the other hand, for finite chains, equation (9.28) describes the asymptotic form of the coexistence curve in the semi-dilute regime. It corresponds formally to the limit $S \to \infty$. The coexistence curve of a monodisperse set of *finite* chains of area S possesses a critical point at a lower concentration C_c ($C_c \approx S^{-1/2}$) (Fig. 4) and its properties are those of the critical point of a binary fluid mixture. In particular the curvature of the curve near C_c is given by a universal critical exponent, and is not tricritical. The tricritical theory does not apply in the vicinity of the critical concentration C_c but only for $C > C_c$. It makes sense in the limit $S \to \infty$, when the point (g_c, C_c) moves towards the tricritical point (0, 0). Then the coexistence curve is asymptotic to the tricritical curve (9.28). Such a competition between critical and tricritical behaviours make *a priori* delicate the theoretical interpretation of an experimental study of a real system of *finite* chains at concentrations not greater than C_c.

10. **Conclusion.** — In this article, we have shown how to derive from a field theory near its tricritical point, the physical quantities describing very long polymer chains near the theta-point. It must be realized that the theta compensation point is subtle, and that renormalization theory is necessary. We have applied the renormalization group method to the tricritical Lagrangian of the $O(n)$ field theory (with $n = 0$). We have used a physical cut-off s_0 on the

parameters of the Schwinger representation of the diagrams, which is a minimal Brownian area for the polymer chains. This is well adapted both to field and polymer theories.

We have then established the universal tricritical laws for the polymers, including all prefactors. The long chains near θ are not Gaussian. Asymptotically, universal logarithmic behaviour appears. The exponents of the logarithmic terms have been calculated exactly and are universal numbers. The prefactors of these logarithmic terms depend on the three-body coefficient w.

For a single polymer chain we have calculated the exact asymptotic expression of the mean square end-to-end-distance $\mathbb{R}^2$. It involves various universal logarithmic corrections to the ideal Gaussian behaviour. The fluctuations of the square of the energy $(\delta\mathcal{A})^2$, which give the specific heat in our model, are found to diverge like $S(\ln S/s_0)^{3/11}$ for a single chain of Brownian area S, at the θ point.

We then extended the discussion to polymer solutions with finite concentration. We applied the results of renormalization group in field theory and obtained, *via* a general loop expansion, the physical tricritical laws for polymer solutions. We have calculated the square radius $\mathcal{R}^2$ of a chain in solution, averaged over the grand canonical ensemble, and have determined its logarithmic form. The osmotic pressure Π has also been calculated as a function of the concentration C and of S, g, w and its logarithmic terms are given. Both dilute and semi-dilute solutions have been studied and we have found different logarithmic behaviours in each case. A brief comparison has been made of the quantities $\mathcal{R}^2$, Π for the grand canonical polydisperse ensemble of chains, with the quantities $\mathbb{R}^2$, $\mathit{\Pi}$ for a monodisperse set of chains.

In the concentration-temperature diagram (C, g), where $g \sim \dfrac{T-\theta}{\theta}$, we have given the analytical shape of the tricritical domain about the θ-line $T = \theta$. This domain is bounded from below by the coexistence curve of the chains in solution. We have predicted its analytical equation in the limit of *infinite* chains. We find an equation $g = -C\dfrac{w}{15} \times \times\left(\dfrac{11}{60(2\pi)^2} w \mid \ln C^2 s_0 \mid\right)^{-7/11}$, where $C^2 s_0$ is small. The equilibrium curve thus has zero slope at the origin $C = 0$, $g = 0$, a feature characteristic of tricritical phenomena, and this could be checked experimentally.

Logarithmic terms are especially difficult to measure, in particular when the exact numerical scale of the argument s_0 is not determined, as is the case here. However, there is at least one beautiful experimental test of such logarithmic predictions in a different domain of physics. G. Ahlers and his coworkers [29] have indeed checked experimentally that the specific heat C_p of the dipolar Ising ferromagnet $LiTbF_4$, near the Curie temperature T_c, follows a $(\ln \mid 1/t \mid)^{1/3}$ law, where $t = (T - T_c)/T_c$. Very precise and difficult measurements are required. Numerical computations could also show up these tricritical effects, but the calculations performed so far are not precise enough [21, 30].

As regards the theory, the correlation functions inside the chains, and their variation with distance, are also interesting.

Besides the universal logarithmic behaviour, the additive constants which set the scale of s_0 should be calculated.

It is also interesting to study the tricritical theory directly in terms of diagrams of polymers. This has been done recently for good solvents by J. des Cloizeaux [31], and we intend to come back later to this problem. More generally, the present theory describes only the vicinity of the tricritical point. One should build a general theory of polymer chains in good and poor solvents. It would describe both limits of critical and tricritical chains. Universal behaviours would then appear as limits of complicated cross-over functions, yet to be found.

Acknowledgments. — The author is grateful to J. des Cloizeaux for critical remarks and for reading the manuscript and also to S. Guggenheim and D. Scott.

APPENDIX A

1. **Polymer and field theories.** — 1.1 PARTITION FUNCTION AND GREEN FUNCTIONS. — The partition function (4.1) $\mathcal{Q}\{\mathbf{h}\}$ of the field φ^j, for $n = 0$, is identical with the partition function (3.1) for polymer chains, generalized to depend on a spatially varying fugacity $h^j(\mathbf{x})$:

$$\mathcal{Q}\{\mathbf{h}\} = 1 + \sum_{\mathcal{M}=1}^{\infty} \frac{1}{2^{2\mathcal{M}}\,\mathcal{M}!} \int \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \mathrm{d}^d x_{2m-1}\, \mathrm{d}^d x_{2m} \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \left(\sum_j h^j(\mathbf{x}_{2m-1})\, h^j(\mathbf{x}_{2m})\right) \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \int \mathrm{d}S_m\, \mathrm{e}^{-a_0 S_m/2} \times$$

$$\times\ {}^{+}\mathfrak{Z}(\mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_{2\mathcal{M}}; S_1, \ldots, S_{\mathcal{M}}) . \qquad (A.1)$$

For a uniform fugacity h : $h^j(\mathbf{x}) = \delta_{j1}\, h$, the partition function is

$$\mathcal{Q}\{\mathbf{h}\}\,|_{\mathbf{h}=h} = \mathcal{Q}(h) . \qquad (A.2)$$

Defining the Fourier transform

$$h^j(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-d} \int \mathrm{d}^d x \; h^j(\mathbf{x}) \, \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}.\mathbf{x}}, \tag{A.3}$$

one can set

$$\mathcal{Q}\{\mathbf{h}\} = 1 + \sum_{\mathcal{M}=1}^{\infty} \frac{1}{2^{2\mathcal{M}} \mathcal{M}!} \int \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \mathrm{d}^d k_{2m-1} \, \mathrm{d}^d k_{2m} (2\pi)^d \times$$

$$\times \delta(\mathbf{k}_1 + \cdots + \mathbf{k}_{2\mathcal{M}}) \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \left[\sum_j h^j(\mathbf{k}_{2m-1}) \, h^j(\mathbf{k}_{2m}) \right] G^{(2\mathcal{M})}(\mathbf{k}_1, ..., \mathbf{k}_{2\mathcal{M}}) \tag{A.4}$$

where the ordered Green's functions $G^{(2\mathcal{M})}$ [2] are defined by

$$G^{(2\mathcal{M})}(\mathbf{k}_1, ..., \mathbf{k}_{2\mathcal{M}}) = \prod_{m=1}^{\mathcal{M}} \int_0^{\infty} \mathrm{d}S_m \, \mathrm{e}^{-a_0 S_m/2} \; {}^{+}\tilde{\mathfrak{Z}}(\mathbf{k}_1, ..., \mathbf{k}_{2\mathcal{M}}; S_1, ..., S_{\mathcal{M}}) \tag{A.5}$$

and are defined only for a set of wave vectors such that $\mathbf{k}_1 + \cdots + \mathbf{k}_{2\mathcal{M}} = 0$.

Let us now calculate the average square distance between the extremities of a chain in this grand ensemble.

In order to express $\mathcal{R}^2$ (3.6) in a compact form, we first calculate the moment X^2 (3.4). Using the Fourier transform (2.11) we get

$$X^2(S_1, ..., S_{\mathcal{M}}) = - \mathcal{M} V \, 2d \frac{\partial}{\partial k^2} \, {}^{+}\tilde{\mathfrak{Z}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}, 0, ..., 0; S_1, ..., S_{\mathcal{M}}) \, |_{k^2=0} \tag{A.6}$$

where we used the overall translational invariance of the set of chains.

$\mathfrak{X}^2$, defined by (3.5), is therefore, according to equations (A.6) (A.5)

$$\mathfrak{X}^2 = - 2 \, \mathrm{d}V \, \mathcal{Q}^{-1}(h) \frac{\partial}{\partial k^2} \left[\sum_{\mathcal{M}=1}^{\infty} \frac{h^{2\mathcal{M}}}{2^{2\mathcal{M}} \mathcal{M}!} G^{(2\mathcal{M})}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}, 0, ..., 0) \right]_{k^2=0}. \tag{A.7}$$

We need to define the transverse Green's function, at a non vanishing fugacity h, from the generating functional (A.4) :

$$(2\pi)^d \, \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \, \mathcal{Q}_{\mathrm{T}}^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; h) = \frac{\partial}{\partial h^j(\mathbf{k})} \frac{\partial}{\partial h^j(\mathbf{k}')} \mathcal{Q}\{\mathbf{h}\}_{\substack{\mathbf{h}=h \\ j \neq 1}} \tag{A.8}$$

In (A.8) the functional derivatives are taken with respect to one component h^j, $j \neq 1$, transverse with respect to the $j = 1$ direction. After differentiation the fugacity field $\mathbf{h}$ is taken to be uniform in the $j = 1$ direction :

$$h^j(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k}) \, \delta_{j1} \, h. \tag{A.9}$$

It is not difficult to obtain from (A.4) the following equation

$$\mathcal{Q}_{\mathrm{T}}^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; h) = h^{-2} \sum_{\mathcal{M}=1}^{\infty} \frac{h^{2\mathcal{M}}}{2^{2\mathcal{M}} \mathcal{M}!} \, 2 \, \mathcal{M} G^{(2\mathcal{M})}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}, 0, ..., 0). \tag{A.10}$$

Thus, in a vanishing magnetic field h :

$$\mathcal{Q}_{\mathrm{T}}^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; h = 0) = \frac{1}{2} G^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}). \tag{A.11}$$

One can also check easily, with the help of equations (A.10) (A.4) (A.9)

$$\mathcal{Q}_{\mathrm{T}}^{(2)}(0, 0; h) = V^{-1} \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial h} \mathcal{Q}(h). \tag{A.12}$$

We transform equation (3.6) by using equations (A.7) (A.10) (3.2) (A.12) into

$$\mathcal{R}^2 = - 2d \frac{\partial}{\partial k^2} \ln \mathcal{Q}_{\mathrm{T}}^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; h) \, |_{k^2=0}. \tag{A.13}$$

This square radius corresponds to the polydisperse grand ensemble. For a single chain one can get rid of this polydispersity by using in equation (2.13) the inverse Laplace transform (eqs. (A.5) (A.11))

$$^{+}\tilde{\mathfrak{Z}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; S) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \mathrm{d}a_0\, \mathrm{e}^{a_0 S/2}\, \mathfrak{Q}_{\Gamma}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; h = 0), \tag{A.14}$$

where the integration contour in the complex plane of a_0 lies on the right hand side of the singularities of the integrand, and is closed at infinity on the left hand side.

1.2 GENERATING FUNCTIONAL AND VERTEX FUNCTIONS. — $\mathfrak{Q}\{\mathbf{h}\}$ (A.1) can be written as the field partition function (4.1) :

$$\mathfrak{Q}\{\mathbf{h}\} = \int \mathrm{d}^n\varphi \exp\left(-\mathcal{A}\{\varphi\} + \int \mathrm{d}^d x \sum_j h^j(x)\,\varphi^j(x)\right) \tag{A.15}$$

in the limit $n = 0$, where $\mathcal{A}$ is given by (4.2). The associated free energy is :

$$W\{\mathbf{h}\} = \ln \mathfrak{Q}\{\mathbf{h}\}. \tag{A.16}$$

The grand potential or generating functional $\Gamma\{\mathbf{f}\}$, where $\mathbf{f}$ is the conjugate field of $\mathbf{h}$, is defined by a Legendre transform :

$$\Gamma\{\mathbf{f}\} + W\{\mathbf{h}\} = \int \mathrm{d}^d x \mathbf{h}.\,\mathbf{f}, \quad f^j(x) = \frac{\partial W\{\mathbf{h}\}}{\partial h^j(x)}, \quad h^j(x) = \frac{\partial \Gamma\{\mathbf{f}\}}{\partial f^j(x)}. \tag{A.17}$$

The general vertex functions of rank $2\mathcal{N}$, associated with the action (4.2), are defined in momentum space to be the functional derivatives (4.7) and $\Gamma\{\mathbf{f}\}$ reads :

$$\Gamma\{\mathbf{f}\} = \sum_{\mathcal{N}=1}^{\infty} \frac{1}{(2\mathcal{N})!}\int \mathrm{d}^d k_1 \ldots \mathrm{d}^d k_{2\mathcal{N}} (2\pi)^d\, \delta(\mathbf{k}_1 + \cdots + \mathbf{k}_{2\mathcal{N}}) \times$$

$$\times f^{j_1}(\mathbf{k}_1) \ldots f^{j_{2\mathcal{N}}}(\mathbf{k}_{2\mathcal{N}})\, \Gamma^{(2\mathcal{N})}_{j_1 \ldots j_{2\mathcal{N}}}(\mathbf{k}_1, \ldots, \mathbf{k}_{2\mathcal{N}}), \tag{A.18}$$

with

$$\mathbf{f}(\mathbf{k}) = (2\pi)^{-d}\int \mathrm{d}^d x\, \mathrm{e}^{-i\mathbf{k}.\mathbf{x}}\, \mathbf{f}(\mathbf{x}). \tag{A.19}$$

To a uniform « magnetic field » h in the $j = 1$ direction corresponds a uniform « magnetization » f in the $j = 1$ direction : $f^j(x) = \delta_{j1} f$. One defines then

$$\begin{aligned} W(h) &= V^{-1}\, W\{\mathbf{h}\}\,|_{\mathbf{h}=h} = V^{-1} \ln \mathfrak{Q}(h) \\ \Gamma(f) &= V^{-1}\, \Gamma\{\mathbf{f}\}\,|_{\mathbf{f}=f} \end{aligned} \tag{A.20}$$

are they satisfy also the Legendre equations :

$$\begin{aligned} &\Gamma(f) + W(h) = hf \\ &f = \frac{\partial W(h)}{\partial h}, \qquad h = \frac{\partial \Gamma(f)}{\partial f}. \end{aligned} \tag{A.21}$$

From (A.20) one obtains, for a uniform magnetization $f^j(\mathbf{k}) = \delta(\mathbf{k})\,\delta_{j1} f$, the expression (4.8) :

$$\Gamma(f) = \sum_{\mathcal{N}=1}^{\infty} \frac{1}{(2\mathcal{N})!} f^{2\mathcal{N}}\, \Gamma^{(2\mathcal{N})}_{1\ldots1}(0, \ldots, 0) \tag{A.22}$$

The physical quantities associated with polymers can be obtained from the generating functional $\Gamma\{\mathbf{f}\}$ itself.

For quantities (3.2) (3.3) the well-known relations follow [2] :

$$C = 2\frac{\partial}{\partial a_0}\Gamma(f), \qquad \mathbb{C} = \frac{1}{2} f \frac{\partial}{\partial f}\Gamma(f), \qquad \Pi\beta = f\frac{\partial \Gamma(f)}{\partial f} - \Gamma(f). \tag{A.23}$$

The transverse vertex function of rank two, $\Gamma_T^{(2)}$, taken at a non vanishing and uniform « magnetization » f, is defined by

$$(2\pi)^d \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \Gamma_T^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; f) = \frac{\partial}{\partial f^j(\mathbf{k})} \frac{\partial}{\partial f^j(\mathbf{k}')} \Gamma\{\mathbf{f}\} \Big|_{\substack{\mathbf{f}=f \\ j \neq 1}} \tag{A.24}$$

It is similar to the transverse Green function (A.8) and satisfies at zero momentum, an equation similar to (A.12) :

$$\Gamma_T^{(2)}(0, 0; f) = \frac{1}{f} \frac{\partial}{\partial f} \Gamma(f). \tag{A.25}$$

Moreover, one can check that the transverse vertex function (A.24) and the transverse correlation function (A.8) are inverses of each other by properties of the Legendre transform :

$$\Gamma_T^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; f) = [\mathcal{Q}_T(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; h)/\mathcal{Q}(h)]^{-1}. \tag{A.26}$$

Therefore the mean square end-to-end distance of the polydisperse grand ensemble can be written as (see (A.13))

$$\mathcal{R}^2 = 2d \frac{1}{\Gamma_T^{(2)}(0, 0; f)} \left[\frac{\partial}{\partial k^2} \Gamma_T^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; f) \right]_{k^2=0} \qquad \text{Q.E.D.} \tag{A.27}$$

For a single chain, by using equations (2.13) (A.14) (A.26), one gets :

$$\mathbb{R}^2 = -2d \frac{1}{{}^+\tilde{\mathfrak{Z}}(0, 0; S)} \left[\frac{\partial}{\partial k^2} {}^+\tilde{\mathfrak{Z}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; S) \right]_{k^2=0}$$

with

$${}^+\tilde{\mathfrak{Z}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; S) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} da_0 \, e^{a_0 S/2} [\Gamma_T^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; f = 0)]^{-1} \qquad \text{Q.E.D.} \tag{A.28}$$

APPENDIX B

Renormalization scheme. — The Lagrangian reads

$$\mathcal{L}(\varphi) = \frac{1}{2}(\nabla\varphi)^2 + \frac{a_0}{2}\varphi^2 + \frac{g_0}{4!}(\varphi^2)^2 + \frac{w}{6!}(\varphi^2)^3. \tag{B.1}$$

The tricritical point is defined by the two conditions

$$\Gamma^{(2)}(0, 0; a_{0t}, g_{0t}, w, s_0) = 0, \qquad \Gamma^{(4)}(0, ..., 0; a_{0t}, g_{0t}, w, s_0) = 0 \tag{B.2}$$

where s_0 is the u.v. cut-off appearing in the regularized propagator $\frac{e^{-(q^2 + a_0)s_0}}{q^2 + a_0}$. Equations (B.2) give a_{0t}, g_{0t} as functions of w and s_0 : $a_{0t}(w, s_0)$, $g_{0t}(w, s_0)$. Perturbation theory gives the results of section 5 for a_{0t} and g_{0t}.

Power counting. — Because the renormalization will be performed exactly at the tricritical point, we consider the general vertex function [17] $\Gamma^{(L,N,2\mathcal{M})}$ with $2\mathcal{M}$ external legs, L insertions of φ^2 and N insertions of $(\varphi^2)^2$, built with $w(\varphi^2)^3$ interactions only. Consider a diagram of $\Gamma^{(L,N,2\mathcal{M})}$, made of I internal lines and V six-point vertices. Counting the points belonging to the vertices gives :

$$2I + 2\mathcal{M} = 6V + 2L + 4N. \tag{B.3}$$

On the other hand, the number of momentum conservation laws is

$$N_c = L + N + V - 1. \tag{B.4}$$

Each integration along an internal line yields a dimensional contribution $\int \frac{d^d q}{q^2}$. Thus the degree of u.v. superficial divergence [17] of $\Gamma^{(L,N,2\mathcal{M})}$ is

$$\delta = I(d - 2) - dN_c.$$

For $d = 3$, (B.3) (B.4) give together

$$\delta = 3 - \mathcal{M} - (2L + N)$$

yielding the set of primitively divergent vertex functions ($\delta \geqslant 0$) :

(L, N) \ $\mathcal{M}$	0	1	2	3
(0, 0)	$\delta = 3$	2	1	0
(0, 1)	2	1	0	
(0, 2)	1	0		
(1, 0)	1	0		
(1, 1)	0			

(B.5)

For polymer chains, $\mathcal{M} \geqslant 1$, and the first column does not need to be considered. (Any zero leg vertex function involves a factor $n = 0$.) The ultraviolet divergences of $\Gamma^{(0,0,2)}$, $\Gamma^{(0,0,4)}$ and $\Gamma^{(0,1,2)}$ have a positive degree $\delta > 0$. They can be absorbed by mass and vertex subtractions. We define

$$a \equiv a_0 - a_{0t} + (g_0 - g_{0t})\, c_t\,, \qquad g \equiv g_0 - g_{0t} \tag{B.6}$$

and rewrite (B.1) in the form

$$\mathfrak{L}(\varphi) = \frac{1}{2}(\nabla\varphi)^2 + \frac{a_{0t}}{2}\varphi^2 + \frac{g_{0t}}{4!}(\varphi^2)^2 + \frac{w}{6!}(\varphi^2)^3 + \frac{a}{2}\varphi^2 + g\left(\frac{(\varphi^2)^2}{4!} - \frac{c_t}{2}\varphi^2\right). \tag{B.7}$$

From now on, the vertex functions $\Gamma^{(L,N,2\mathcal{M})}$, at the tricritical point, with L insertions of φ^2 and N insertions of $\tilde{\varphi}^4 \equiv \dfrac{(\varphi^2)^2}{4!} - c_t\dfrac{\varphi^2}{2}$, are defined to be the functional derivatives :

$$\Gamma^{(L,N,2\mathcal{M})} \equiv \frac{\partial^{[L]}}{\partial a^{[L]}}\,\frac{\partial^{[N]}}{\partial g^{[N]}}\,\frac{\partial^{[2\mathcal{M}]}}{\partial \varphi^{[2\mathcal{M}]}}\,\Gamma\{\varphi, a, g\}\,|_{a=0, g=0, \varphi=0} \tag{B.8}$$

where $\Gamma\{\varphi, a, g\}$ is the generating functional generalized to depend on spatially varying parameters $a(x)$, $g(x)$, $\varphi(x)$.

In this case, the power like divergences of $\Gamma^{(0,0,2)}$ and $\Gamma^{(0,0,4)}$ are removed by conditions (B.2). The linear divergence of $\Gamma^{(0,1,2)}$ is removed by choosing c_t such that

$$\Gamma^{(0,1,2)}(0, \ldots, 0; a_{0t}, g_{0t}, w, s_0) = 0\,. \tag{B.9}$$

(Perturbatively, this gives equation (5.7*a*, *b*.)

The logarithmic divergences of the primitively divergent vertex functions have yet to be treated. Consider first the Lagrangian at the tricritical point :

$$\mathfrak{L}_{\text{tri}}(\varphi) = \frac{1}{2}(\nabla\varphi)^2 + \frac{a_{0t}}{2}\varphi^2 + \frac{g_{0t}}{4!}(\varphi^2)^2 + \frac{w}{6!}(\varphi^2)^3\,. \tag{B.10}$$

As usual, one performs a field strength renormalization

$$\varphi = Z^{1/2}\,\varphi_R\,. \tag{B.11}$$

(It is required by the logarithmic divergence in $\Gamma^{(0,0,2)}$ which appears beyond the superficial divergence of degree $\delta = 2$, and by the logarithmic divergence of $\Gamma^{0,0,6)}$.) The next renormalization of the vertex functions with insertions of φ^2 and $\tilde{\varphi}^4$ corresponds to renormalizing the Lagrangian in the vicinity of the tricritical point. In units of momentum one has :

$$[\varphi] = \frac{d}{2} - 1 = \frac{1}{2}, \quad [a] = 2, \quad [g] = 4 - d = 1, \quad [w] = 6 - 2d = 0, \quad [\mathfrak{L}] = d = 3\,. \tag{B.12}$$

Then, the counter-terms to be added to the tricritical Lagrangian (B.10) are monomials involving renormalized sources $a_R(x)$ and $g_R(x)$ and the renormalized monomials φ_R^2, φ_R^4, such that their dimension is equal or less than $[\mathcal{L}] = 3$. We can thus have the counter-terms :

$$c_t\, Z g_R\, \varphi_R^2\,, \quad Z_1\, Z a_R\, \varphi_R^2\,, \quad Z_2\, Z^2\, g_R (\varphi_R^2)^2\,, \quad \zeta (Z_2\, g_R)^2\, Z \varphi_R^2\,. \tag{B.13}$$

Of course, the first counter-term $c_t\, Z \varphi_R^2$ has already appeared in the Lagrangian (B.7), for renormalizing $\Gamma^{(0,1,2)}$. Thus we rewrite the complete Lagrangian (B.7) in the renormalized form :

$$\mathcal{L}(\varphi) = \mathcal{L}_R(\varphi_R)$$

$$\mathcal{L}_R(\varphi_R) \equiv \frac{1}{2} Z (\nabla \varphi_R)^2 + \frac{a_{0t}}{2} Z (\varphi_R)^2 + \frac{g_{0t}}{4!} Z^2 (\varphi_R^2)^2 + \frac{w}{6!} Z^3 (\varphi_R^2)^3 + \frac{1}{2} a_R\, Z_1\, Z (\varphi_R)^2 +$$

$$+ g_R\, Z_2 \left[Z^2 \frac{(\varphi_R^2)^2}{4!} - c_t\, Z \frac{(\varphi_R)^2}{2} \right] + \frac{1}{2} (g_R\, Z_2)^2\, \zeta Z \frac{(\varphi_R)^2}{2} \tag{B.14}$$

(B.7) and (B.14) are identical if one sets

$$a = a_R\, Z_1 + \frac{1}{2} (g_R\, Z_2)^2\, \zeta\,, \qquad g = g_R\, Z_2\,. \tag{B.15}$$

The dimensionless renormalization factors Z, Z_1, Z_2, ζ are determined by the renormalization conditions. The *renormalized* vertex functions with insertions are defined as follows. Let

$$\Gamma_R \{ \varphi_R, a_R, g_R \} = \Gamma \{ \varphi, a, g \} \tag{B.16}$$

be the generating functional corresponding to the renormalized form (B.14) of the Lagrangian. Then the renormalized vertex functions with insertions $\Gamma_R^{(L,N,2\mathcal{M})}$, at the tricritical point, are defined to be the functional derivatives

$$\Gamma_R^{(L,N,2\mathcal{M})} \equiv \frac{\partial^{[L]}}{\partial a_R^{[L]}} \frac{\partial^{[N]}}{\partial g_R^{[N]}} \frac{\partial^{[2\mathcal{M}]}}{\partial \varphi_R^{[2\mathcal{M}]}} \Gamma_R \{ \varphi_R, a_R, g_R \} \big|_{a_R = 0, g_R = 0, \varphi_R = 0}\,. \tag{B.17}$$

The bare and renormalized vertex functions (B.8) and (B.17) are clearly linearily related as a consequence of identities (B.11) (B.15) (B.16). The renormalization conditions are :

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial k^2} \Gamma_R^{(0,0,2)} \big|_{k^2 = \mu^2} = 1 && (Z) \\
&\Gamma_R^{(0,0,6)} \big|_{\text{S.P.}(6)(\mu)} \equiv w_R && (w_R) \\
&\Gamma_R^{(1,0,2)} \big|_{\text{S.P.}(3)(\mu)} = 1 && (Z_1) \\
&\Gamma_R^{(0,1,4)} \big|_{\text{S.P.}(3)(\mu)} = 1 && (Z_2) \\
&\Gamma_R^{(0,2,2)} \big|_{\text{S.P.}(4)(\mu)} = 0 && (\zeta)
\end{aligned} \tag{B.18}$$

(S.P.(μ) is some symmetric point for the external momenta of scale μ). The dimensionless renormalization term determined by each equation has been written between parenthesis. Because these relations hold at the tricritical point, and because Z, w_R, Z_1, Z_2, ζ are dimensionless, the latters are obtained as functions of the dimensionless parameters w and $\mu^2 s_0$. This, in turn, determines the renormalized quantities a_R, g_R, φ_R, according to (B.11) (B.15).

Renormalization theory implies that the generating functional $\Gamma_R \{ \varphi_R, a_R, g_R, w_R, s_0 \}$ reaches a finite limit for $\mu^2 s_0 \to 0$, if the renormalization conditions (B.18) are satisfied when s_0 varies.

Thus we have in this limit :

$$s_0 \frac{\partial}{\partial s_0} \Gamma_R \{ \varphi_R, a_R, g_R, w_R, s_0 \} = 0 \qquad (\mu^2 s_0 \to 0)\,. \tag{B.19}$$

Using (B.16), this gives for the generating functional Γ expressed in terms of the bare parameters φ, a, g, w the equation :

$$0 = s_0 \frac{\partial}{\partial s_0} \Gamma_R \big|_R = s_0 \frac{\partial \Gamma}{\partial s_0}\bigg|_R$$

$$\equiv \left[s_0 \frac{\partial}{\partial s_0} + s_0 \frac{\partial \varphi}{\partial s_0}\bigg|_R \frac{\partial}{\partial \varphi} + s_0 \frac{\partial a}{\partial s_0}\bigg|_R \frac{\partial}{\partial a} + s_0 \frac{\partial g}{\partial s_0}\bigg|_R \frac{\partial}{\partial g} + s_0 \frac{\partial w}{\partial s_0}\bigg|_R \frac{\partial}{\partial w} \right] \Gamma(\varphi, a, g, w, s_0) . \qquad (B.20)$$

The notation $s_0 \frac{\partial}{\partial s_0}\Big|_R$ stands for differentiating at *fixed* values of φ_R, a_R, g_R, w_R. We define the functions :

$$W(w) = s_0 \frac{\partial}{\partial s_0} w \big|_{w_R}, \quad \eta(w) = s_0 \frac{\partial}{\partial s_0} \ln Z \big|_{w_R}, \quad \gamma_1(w) = s_0 \frac{\partial}{\partial s_0} \ln Z_1 \big|_{w_R},$$

$$\gamma_2(w) = s_0 \frac{\partial}{\partial s_0} \ln Z_2 \big|_{w_R}, \quad \gamma_\zeta(w) = s_0 \frac{\partial}{\partial s_0} \zeta(w) \big|_{w_R}, \qquad (B.21)$$

which are regular in the limit $\mu^2 s_0 \to 0$ and then depend only on w. Owing to equations (B.11) (B.15) we have in terms of these functions

$$s_0 \frac{\partial \varphi}{\partial s_0}\bigg|_R = \eta(w)\, \varphi$$

$$s_0 \frac{\partial a}{\partial s_0}\bigg|_R = a\gamma_1(w) + \frac{1}{2} g^2 [\gamma_\zeta(w) + \zeta(2\,\gamma_2(w) - \gamma_1(w))] \equiv a\gamma_1(w) + g^2\, \gamma_3(w)$$

$$s_0 \frac{\partial g}{\partial s_0}\bigg|_R = g\gamma_2(w) . \qquad (B.22)$$

Calculating the functions (B.21) with the help of renormalization conditions (B.18), one finds to first orders in w (and for $\mu^2 s_0 \to 0$) :

$$W(w) = -\frac{3n + 22}{25} \frac{1}{3!} \frac{10}{2^5 \pi^2} w^2 + \mathcal{O}(w^3)$$

$$\eta(w) = \frac{1}{2} w^2 \frac{(n + 2)(n + 4)}{15} \frac{1}{5!} \frac{1}{3.2^{10}} \frac{1}{\pi^4} + \mathcal{O}(w^3)$$

$$\gamma_1(w) = -\frac{16}{15} \frac{(n + 2)(n + 4)}{5!} \frac{1}{3.2^{10}} \frac{1}{\pi^4} w^2 + \mathcal{O}(w^3) \qquad (B.23)$$

$$\gamma_2(w) = -\frac{n + 4}{15} \frac{1}{2^4} \frac{1}{\pi^2} w + \mathcal{O}(w^2)$$

$$\gamma_3(w) = -\frac{n + 2}{3} \frac{1}{3!} \frac{1}{2^5} \frac{1}{\pi^2} + \mathcal{O}(w) .$$

Inserting equation (B.22) into the invariance equation (B.20) leads to the linear renormalization group equation

$$\left[s_0 \frac{\partial}{\partial s_0} + \eta(w)\, \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} + (a\gamma_1(w) + g^2\, \gamma_3(w)) \frac{\partial}{\partial a} + \gamma_2(w)\, g \frac{\partial}{\partial g} + W(w) \frac{\partial}{\partial w} \right] \Gamma(\varphi, a, g, w, s_0) = 0 . \qquad (B.24)$$

This linear equation can be integrated by the method of characteristics. One replaces the cut-off area s_0 by an arbitrary variable $\mathcal{S}$, and one finds the equivalent equation :

$$\mathcal{S} \frac{\partial}{\partial \mathcal{S}} \Gamma(\varphi(\mathcal{S}), a(\mathcal{S}), g(\mathcal{S}), w(\mathcal{S}), \mathcal{S}) = 0 , \qquad (B.25)$$

where the functions $\varphi(\mathcal{S})$, $a(\mathcal{S})$, $g(\mathcal{S})$, $w(\mathcal{S})$ are given by the flow equations :

$$\begin{aligned}
\mathcal{S}\frac{\partial\varphi}{\partial\mathcal{S}}(\mathcal{S}) &= \eta(w(\mathcal{S}))\,\varphi(\mathcal{S}) \\
\mathcal{S}\frac{\partial}{\partial\mathcal{S}}a(\mathcal{S}) &= a(\mathcal{S})\,\gamma_1(w(\mathcal{S})) + g^2(\mathcal{S})\,\gamma_3(w(\mathcal{S})) \\
\mathcal{S}\frac{\partial}{\partial\mathcal{S}}g(\mathcal{S}) &= \gamma_2(w(\mathcal{S}))\,g(\mathcal{S}) \\
\mathcal{S}\frac{\partial}{\partial\mathcal{S}}w(\mathcal{S}) &= W(w(\mathcal{S}))
\end{aligned} \tag{B.26}$$

and satisfy the boundary conditions :

$$\varphi(s_0) = \varphi\,, \quad a(s_0) = a\,, \quad g(s_0) = g\,, \quad w(s_0) = w\,. \tag{B.27}$$

The equations (B.26) can be solved by using the perturbative results (B.23), valid for $w(\mathcal{S})$ small. A self-consistent calculation shows that $w(\mathcal{S})$ vanishes logarithmically for $\mathcal{S}/s_0 \to \infty$. Integrating (B.26) gives then the set of results (6.6) to (6.12) of section 6. Q.E.D.

APPENDIX C

Calculation of the correlation function ${}^{+}\tilde{\tilde{\mathcal{G}}}(k, -k\,; S)$. — We want to calculate the expansion of the inverse Laplace transform (7.1)

$${}^{+}\tilde{\tilde{\mathcal{G}}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}\,; S) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \mathrm{d}a_0\, \mathrm{e}^{a_0 S/2}[\Gamma^{(2)}]^{-1} \tag{C.1}$$

where the vertex function $\Gamma^{(2)}$ depends on $\mathbf{k}$, a, g, w, s_0.

The expansion will be obtained at the end in powers of k^2 S, $g(S)$, $w(S)$. Using equation (5.7) we perform a simple change of variable $a_0 \to a$ and (C.1) becomes

$${}^{+}\tilde{\tilde{\mathcal{G}}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}\,; S) = \frac{1}{2\pi i}\,\mathrm{e}^{(a_{0t} - g c_t)S/2}\int_{(\mathcal{C}')} \mathrm{d}a\, \mathrm{e}^{aS/2}[\Gamma^{(2)}]^{-1}\,. \tag{C.2}$$

The path of integration in the complex plane of the variable a is shown in figure 5 and is continuously transformed into the path $\mathcal{C}'$, made of the circle of radius :

$$|a| = (S/2)^{-1} \tag{C.3}$$

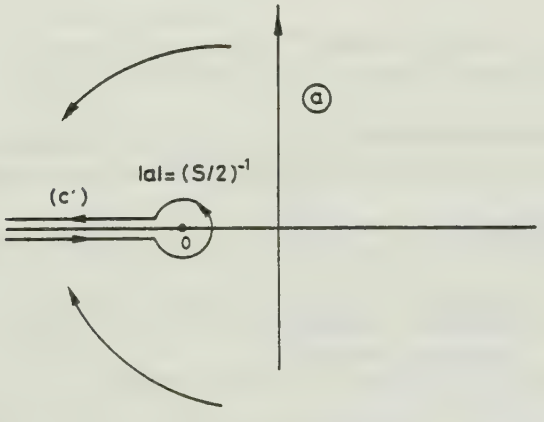


Fig. 5. — Deformation of the path of integration for the complex variable a.

and of the negative real axis. $\Gamma^{(2)}$ ($k = 0$) has a pole at the origin and a cut along the real negative axis (see (5.9) for instance). For S large, it is clear that the dominant term in (C.2) will be the contribution of the circle, the negative axis yielding exponentially small corrections.

Because of (C.3), a is small and we can then apply the result of the renormalization group, and use the $\mathcal{S}$-parameters (see eqs. (6.2a) and (6.15)) :

$$\Gamma^{(2)} = K^2(\mathcal{S})\,[k^2 + a(\mathcal{S}) - A'\,g(\mathcal{S})\,a^{1/2}(\mathcal{S}) + Aw(\mathcal{S})\,a(\mathcal{S})]$$

with

$$A' = \frac{1}{12\,\pi}, \qquad A = \frac{1}{2^4.\pi^2.15} \tag{C.4}$$

$\mathcal{S}$ can be eventually extended to be complex because a is now a complex variable. However it appears only as an argument of logarithms and it is sufficient, in first order, to determine it up to a numerical (may be complex) factor by (6.4)

$$\mathcal{S} = \text{const.}\,|\,a^{-1}(\mathcal{S})\,| \tag{C.5}$$

On the other hand equation (6.13) yields

$$a = P(\mathcal{S})\,[a(\mathcal{S}) + g^2\,Q(\mathcal{S})] \tag{C.6}$$

together with the condition (6.14) which defines the tricritical domain :

$$g^2\,Q(\mathcal{S}) \ll |\,a(\mathcal{S})\,|\,. \tag{C.7}$$

It follows from (C.5) (C.3) (C.6) (C.7) that, to dominant order inside the logarithms :

$$\mathcal{S} \approx \text{const.}\,P(\mathcal{S})\,S \sim S\,. \tag{C.8}$$

The area $\mathcal{S}$ becomes independent of the integration variable a, the neglected terms in $\mathcal{S}$ yielding naturally imaginary parts of logarithms which vary with a, but are subdominant.

The correlation function (C.2) can therefore be written, with the help of (C.4) (C.8) as

$$^{+}\tilde{\mathcal{J}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}\,; S) = e^{(a_{0t} - gc_t)S/2}\,K^{-2}(S)\,\frac{1}{2\,\pi i}\int_{(\mathcal{C}')} da\,e^{aS/2}[k^2 + a(S)\,(1 + Aw(S)) - A'\,g(S)\,a^{1/2}(S)]^{-1}\,. \tag{C.9}$$

It is natural to introduce the complex variable

$$z = a(S) \tag{C.10}$$

which is related to a by (see (C.6))

$$a = P(S)\,z + g^2\,P(S)\,Q(S)\,. \tag{C.11}$$

The form of (C.9) is simplified by the introduction of the variable z into

$$^{+}\tilde{\mathcal{J}}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}\,; S) = \exp\{[a_{0t} - gc_t + g^2\,Q(S)\,P(S)]\,S/2\}\,K^{-2}(S)\,P(S)\,\times$$

$$\times\,\frac{1}{2\,\pi i}\int_{(\mathcal{C}'')} dz\,e^{zP(S)S/2}[k^2 + z(1 + Aw(S)) - A'\,g(S)\,z^{1/2}]^{-1}\,. \tag{C.12}$$

The primitive circle of integration for the variable a, $|\,a\,| = (S/2)^{-1}$, is slightly transformed for z according to (C.11), into ($\mathcal{C}''$). We calculate the inverse Laplace transform on a closed countour around the origin :

$$Z(\mathbf{k}, -\mathbf{k}\,; S) = \frac{1}{2\,\pi i}\oint dz\,e^{zs}(k^2 + z\alpha - \alpha'\,z^{1/2})^{-1} \tag{C.13}$$

where we note

$$s = P(S)\,S/2\,, \quad \alpha = 1 + Aw(S)\,, \quad \alpha' = A'\,g(S)\,. \tag{C.14}$$

Actually we need the expansion of Z with respect to k^2, and we write

$$Z = \mathrm{J} + \mathrm{J}'\,k^2 + \cdots \tag{C.15}$$

with the integrals :

$$\mathrm{J} = \frac{1}{2\pi i}\oint \mathrm{d}z\, \mathrm{e}^{zs}(z\alpha - \alpha' z^{1/2})^{-1}$$

$$\mathrm{J}' = -\frac{1}{2\pi i}\oint \mathrm{d}z\, \mathrm{e}^{zs}(z\alpha - \alpha' z^{1/2})^{-2}\,. \tag{C.16}$$

A useful formula is :

$$\frac{1}{2\pi i}\oint \frac{\mathrm{e}^{zs}\,\mathrm{d}z}{z + \alpha'' z^{1/2}} = \mathrm{e}^{\alpha''^2 s}\frac{2}{\sqrt{\pi}}\oint_{\alpha'' s^{1/2}}^{\infty} \mathrm{e}^{-x^2}\,\mathrm{d}x \equiv 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\alpha'' s^{1/2} + \cdots \tag{C.17}$$

for $\alpha'' s^{1/2}$ small. Using this inverse Laplace transform and the obvious identity $\frac{\partial \mathrm{J}}{\partial \alpha} = \frac{\partial \mathrm{J}'}{\partial s}$, one finds for Z given by (C.15) :

$$Z = \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\frac{\alpha'}{\alpha^2} s^{1/2} + \cdots\right) + k^2\left(-\frac{1}{\alpha^2} - \frac{8}{3\sqrt{\pi}}\frac{\alpha'}{\alpha^3} s^{3/2} + \cdots\right). \tag{C.18}$$

Finally, one substitutes (C.14), performs a first order expansion with respect to $w(S)$ and gets

$$Z(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; S) = 1 - Aw(S) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} A'\, g(S)\,[P(S)\,S/2]^{1/2} -$$

$$- \frac{1}{2}k^2\, SP(S)\left\{1 - 2\,Aw(S) + \frac{8}{3\sqrt{\pi}} A'\, g(S)\,[P(S)\,S/2]^{1/2}\right\} \tag{C.19}$$

where A and A' are given by (C.4).

Coming back to (C.19), we have for the complete correlation function :

$$^{+}\tilde{\Im}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; S) = K^{-2}(S)\, P(S) \exp[\mathcal{F}(S)]\, Z(\mathbf{k}, -\mathbf{k}; S) \tag{C.20}$$

where

$$\mathcal{F}(S) = [a_{0t} - gc_t + g^2\, Q(S)\, P(S)]\, S/2 \qquad \text{Q.E.D.}\,.$$

APPENDIX D

Loop-expansion for polymers. — We want to calculate $\Pi = f\frac{\partial \Gamma}{\partial f} - \Gamma$ and $\mathcal{R}^2 = 2\,d\frac{\partial}{\partial k^2}\ln \Gamma_{\mathrm{T}}^{(2)}(0)$ in terms of the concentrations ([12]) $C = 2\frac{\partial \Gamma}{\partial a}$ and $\mathbb{C} = \frac{1}{2} f \frac{\partial \Gamma}{\partial f}$, in the realm of the non-renormalized one-loop approximation (eqs. (8.2) to (8.7)). Owing to (8.2) (8.3) (8.4) we have

$$C = 2\frac{\partial \Gamma}{\partial a} = f^2 - \frac{3}{12\pi}(X^{1/2} - Y^{1/2}) \tag{D.1}$$

$$\mathbb{C} = \frac{1}{2} f \frac{\partial \Gamma}{\partial f} = \frac{1}{2} f^2\, Y - \frac{3}{2}\frac{1}{12\pi}\times$$

$$\times\, f^2(X'\, X^{1/2} - Y'\, Y^{1/2}) \tag{D.2}$$

where X and Y are given by (8.5), their derivatives X', Y' are

$$X' = \frac{\partial X}{\partial f^2} = \frac{g}{2} + \frac{w}{12} f^2\,, \quad Y' = \frac{\partial Y}{\partial f^2} = \frac{g}{6} + \frac{w}{60} f^2\,. \tag{D.3}$$

Because the aim is to eliminate (a, f) in favour of $(C, \mathbb{C})$ we write the equations (D.1) (D.2) as

$$f^2 = C + \frac{3}{12\pi}(X^{1/2} - Y^{1/2}) \tag{D.4}$$

$$\frac{1}{2} f^2\, Y = \mathbb{C} + \frac{3}{2.12\pi} C(X'\, X^{1/2} - Y'\, Y^{1/2}) \tag{D.5}$$

where the second terms of these equations are one-loop perturbations, and the variables inside them are taken to the zero-loop order :

$$f^2 = C + \cdots \tag{D.6}$$

$$Y = 2\,\mathbb{C}/f^2 + \cdots = 2\,\mathbb{C}/C + \cdots \tag{D.7}$$

([12]) Equation (5.7) gives $\frac{\partial}{\partial a_0} = \frac{\partial}{\partial a}$.

Definitions (8.5) give :

$$X = a + \frac{g}{2} C + \frac{1}{4!} w C^2 ,$$
$$Y = a + \frac{1}{3!} g C + \frac{1}{5!} w C^2 . \quad (D.8)$$

Using (D.7), we get the zeroth approximation :

$$X = 2\,\mathbb{C}/C + \frac{g}{3} C + \frac{w}{30} C^2 \quad (D.9)$$

X', Y' are obtained directly from equation (D.3) at the zero-loop order :

$$X' = \frac{g}{2} + \frac{w}{12} C , \quad Y' = \frac{g}{6} + \frac{w}{60} C . \quad (D.10)$$

On the other hand the osmotic pressure is formally calculated as :

$$\Pi\beta = f \frac{\partial \Gamma(f)}{\partial f} - \Gamma(f) = f \frac{\partial \Gamma_0(f)}{\partial f} -$$
$$- \Gamma_0(f) + f \frac{\partial \Gamma_1(f)}{\partial f} - \Gamma_1(f) + \cdots \quad (D.11)$$

with the help of the loop-expansion (8.3) (8.4), and after some manipulations, one finds the zero-loop term :

$$f \frac{\partial \Gamma_0(f)}{\partial f} - \Gamma_0(f) = \frac{1}{2} f^2 Y + \frac{g}{24} f^4 + \frac{w}{15.24} f^6 \quad (D.12)$$

and the one-loop term :

$$f \frac{\partial \Gamma_1(f)}{\partial f} - \Gamma_1(f) = -\frac{3}{12\pi} f^2 (X' X^{1/2} - Y' Y^{1/2}) +$$
$$+ \frac{1}{12\pi} (X^{3/2} - Y^{3/2}) . \quad (D.13)$$

The complete osmotic pressure (D.11) is obtained by inserting in the zeroth order term (D.12) the expressions (D.4) (D.5), exact to the one-loop order, and one finds the simple result (8.9) (8.11) Q.E.D. The grand canonical square radius $\mathcal{R}^2$ (4.14) is calculated with the help of equations (8.6) (8.7) for $\Gamma_1^{(2)}$. The same kind of calculation as done above ((D.4) (D.5)) for the osmotic pressure yields easily (8.10).

APPENDIX E

Expansion of $\mathcal{R}^2$, for $C = 0$. — We shall calculate directly $\mathcal{R}^2$, for $C \to 0$ or, equivalently, $f \to 0$. The formula (4.4) becomes, because of (4.9) :

$$\mathcal{R}^2 = 2\,d \frac{\partial}{\partial k^2} \Gamma^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k})\,|_{k^2=0} [\Gamma^{(2)}(0, 0)]^{-1} . \quad (E.1)$$

On the other hand, for $f \to 0$, one has simply (see (4.8)) :

$$\Gamma(f) = \frac{1}{2} \Gamma^{(2)}(0, 0)\, f^2 + \cdots \quad (E.2)$$

and therefore, the concentrations are

$$C = 2 \frac{\partial}{\partial a} \Gamma(f) = \frac{\partial}{\partial a} \Gamma^{(2)}(0, 0)\, f^2$$
$$\mathbb{C} = \frac{1}{2} f \frac{\partial}{\partial f} \Gamma(f) = \frac{1}{2} \Gamma^{(2)}(0, 0)\, f^2 .$$

The mean area S per chain is then given by

$$S = C/\mathbb{C} = 2 \frac{\partial}{\partial a} \Gamma^{(2)}(0, 0)/\Gamma^{(2)}(0, 0) . \quad (E.3)$$

Thus (E.1) and (E.3) give

$$\mathcal{R}^2/dS = \frac{\partial}{\partial k^2} \Gamma^{(2)}(0, 0) \Big/ \frac{\partial}{\partial a} \Gamma^{(2)}(0, 0) . \quad (E.4)$$

One uses now the simple expansion (5.9) of $\Gamma^{(2)}$ in powers of g, w, where the term proportional to w is a two-loop term (see Fig. 3, diagram a.3) :

$$\Gamma^{(2)}(\mathbf{k}, -\mathbf{k}) = k^2 + a - A' g a^{1/2} + A w a \quad (E.5)$$

where A', A are given by (C.4). Thus (E.4) becomes

$$\mathcal{R}^2/dS = \left(1 - \frac{1}{2} A' g a^{-1/2} + A w\right)^{-1} \quad (E.6)$$

and S is given by (E.3) and reads to first order :

$$S = 2\, a^{-1} (1 + \mathcal{O}(g a^{-1/2}, w)) . \quad (E.7)$$

Eliminating trivially a gives

$$\mathcal{R}^2 = dS \left(1 + \frac{1}{2} A' g (S/2)^{1/2} - A w\right) \quad (E.8)$$

with $A' = \frac{1}{12\pi}$, $A' = \frac{1}{60(2\pi)^2}$. This proves equations (8.16*a*, *b*) for $C = 0$.

References

[1] De Gennes, P. G., *Phys. Lett.* **38A** (1972) 339.

[2] Des Cloizeaux, J., *J. Physique* **36** (1975) 281.

[3] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca and London) 1969.

[4] De Gennes, P. G., *J. Physique-Lett.* **36** (1975) L-55.

[5] Stephen, M. J., *Phys. Lett.* **53A** (1975) 363.

[6] Oono, Y., Oyama, T., *J. Phys. Soc. Japan* **44** (1978) 301.

[7] De Gennes, P. G., *J. Physique-Lett.* **39** (1978) L-299.
De Gennes, P. G., *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press) 1979.

[8] Daoud, M., Jannink, G., *J. Physique* **37** (1976) 973.

[9] Duplantier, B., *J. Physique-Lett.* **41** (1980) L-409.

[10] Emery, V. J., *Phys. Rev.* **B11** (1975) 239;
Jasnow, D., Fisher, M. E., *Phys. Rev.* **B 13** (1976) 1112;
Duplantier, B., *C.R. Hebd. Scéan. Acad. Sci. Paris* **290B** (1980) 299.

[11] Stephen, M. J., Abrahams, E., Straley, J. P., *Phys. Rev.* **B 12** (1975) 256;
Stephen, M. J., *J. Phys. C* **13** (1980) L-83.

[12] Wohrer, M., Thèse 3e cycle, Université Paris-VI (1976).
See also Aragão de Carvalho, C. A., *Nucl. Phys.* **B 119** (1976) 401.

[13] Edwards, S. F., *Proc. Phys. Soc.* **88** (1966) 265.

[14] The factors $\frac{1}{4!}, \frac{1}{6!}$ in front of g_0, w are choosen in analogy with the usual choice in field theory. They are not the natural symmetry numbers.

[15] Khokhlov, A. R., *J. Physique* **38** (1977) 845.

[16] Schäfer, L., Witten, T. A., *J. Physique* **41** (1980) 459.

[17] See for instance Brezin, E., Le Guillou, J. C., Zinn-Justin, J., *Phase Transitions and Critical Phenomena*, edited by Domb C., and Green M. S. (Academic Press) 1976, Vol. **6**, or see
Amit, D. J., *Field Theory, the Renormalization Group and Critical Phenomena* (McGraw-Hill) 1978.

[18] Brezin, E., Le Guillou, J. C., Zinn-Justin, J., *loc. cit.* p. 200.

[19] De Gennes, P. G., *Riv. Nuovo Cimento* **7** (1977) 363;
Gabay, M., Garel, T., *J. Physique-Lett.* **39** (1978) L-123;
Oono, Y., *J. Phys. Soc. Japan* **47** (1979) 683.

[20] In reference [9], the result for $\mathcal{R}^2$ was very close to that of reference [5]. However both are improper, as well as the discussion which was given, because of some changes of sign which give (7.9). The function $\rho(w)$ was also omitted in reference [9].

[21] Domb, C., *Polymer* **15** (1974) 259.
Rapaport, D. C., *J. Phys.* **A 10** (1977) 637.

[22] Moore, M. A., *J. Physique* **38** (1977) 265.

[23] Des Cloizeaux, J., *J. Physique* **41** (1980) 749 and 761.

[24] Knoll, A., Schäfer, L., Witten, T. A., *J. Physique* **42** (1981) 767.

[25] In reference [9], equation (7*b*) was not properly written, however the correct form (8.7) given here was used.

[26] Edwards, S. F., *J. Phys.* **A 8** (1975) 1670.

[27] Moore, M. A., Al Noaimi, G. F., *J. Physique* **39** (1978) 1015.

[28] In reference [23, II] Π and $\mathcal{R}^2$ were calculated at the one-loop level with « interaction irreducible » diagrams. Equation (3.19) of [23] agrees exactly with our equation (8.22) for $w = 0$. Equation (4.21) of [23] is wrong. In deriving it from (4.20) $\alpha^2 = c^2 u^2$ was used instead of $\alpha^2 = cu$. After correction, equation (4.21) of [23] reads $\mathcal{R}^2 = 3 Nl^2\left(1 + \frac{2}{\pi} \times \left(\frac{u}{c}\right)^{1/2} l^{-3}\right)$, whereas our equation (8.23) reads in the same variables : $\mathcal{R}^2 = 3 Nl^2\left(1 + \frac{2}{3\pi} \times \left(\frac{u}{c}\right)^{1/2} l^{-3}\right)$, in agreement with Edwards. Note that the result of reference [27] is wrong by a factor 3/4 when compared to the latter.

[29] Ahlers, G., Kornblit, A., Guggenheim, H., *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 1227.

[30] Webman, I., Lebowitz, J. L., Kalos, M. H., preprint and Proceedings of the International Symposium on Phase Transitions in Polymers, 1980, Cleveland, USA, *Ferroelectrics* **30** (1980) 101.

[31] Des Cloizeaux, J., *J. Physique-Lett.* **41** (1980) L-151; *J. Physique* **42** (1981) 635.

SECONDE PARTIE

- II -

ENLACEMENTS ET CONTRAINTES TOPOLOGIQUES

1. MECANIQUE STATISTIQUE AVEC CONTRAINTES TOPOLOGIQUES

Dans les années passées, les concepts topologiques ont trouvé des applications fructueuses en physique [1]. A l'inverse, l'intérêt des physiciens ou des biologistes pour des problèmes de contraintes topologiques a pu stimuler des recherches nouvelles en mathématiques ou en physique théorique [2]. C'est ce que nous allons voir ici à propos des contraintes topologiques en mécanique statistique.

Dans la première partie de cette thèse, nous avons considéré des chaînes polymères ouvertes. Nous nous sommes alors intéressés aux interactions de ces chaînes, c'est-à-dire aux points doubles ou triples de ces chaînes aléatoires. Il s'agissait donc de propriétés géométriques et probabilistes à la fois. Ici, nous allons considérer un autre genre de propriétés des chaînes, qui sont leurs propriétés topologiques et probabilistes. Considérons un ensemble de chaînes polymères *fermées*, ou anneaux polymères (Fig.1). Ces anneaux peuvent être browniens, ou bien être en interaction locale à deux ou trois points comme dans la partie I. Mais le fait que les anneaux soient fermés introduit un phénomène physique nouveau. Si l'ensemble des anneaux est préparé dans une configuration topologique donnée, l'espace des phases statistiquement accessible sera le seul sous-espace qui respecte cette configuration topologique.

Fig.1 - Deux anneaux browniens liés topologiquement.

En particulier, un ensemble de chaînes polymères fermées non liées ne pourra développer d'enlacements par déformation continue sans s'ouvrir ou sans former de points doubles.

De même, le nombre de noeuds que chaque chaîne fermée fait avec elle-même est un invariant topologique qui doit être conservé dans l'espace des phases physiquement accessible (Fig.2). Par exemple, des chaînes fabriquées sans noeuds demeureront non nouées.

Ces contraintes topologiques ont un effet physique significatif. Considérons par exemple un ensemble d'anneaux polymères au point thêta de Flory (voir partie I), et qui n'ont pas d'enlacements. Si les chaînes étaient ouvertes, la pression osmotique Π aurait pour développement du viriel au point thêta :

$$\Pi_\beta = \mathcal{C} + O(\mathcal{C}^3) . \qquad (1.1)$$

En revanche, la contrainte topologique d'absence d'enlacements introduit un certain volume exclu topologique $V_{topol.}$ entre deux anneaux (Fig.1), comme l'a remarqué il y a quelques années M. Delbrück [3]. Nous pouvons alors écrire a priori pour des anneaux au point thêta :

$$\Pi_\beta = \mathcal{C} + \frac{1}{2} V_{topol.} \mathcal{C}^2 + O(\mathcal{C}^3) , \qquad (1.2)$$

Fig.2 - Une courbe régulière faisant un noeud simple avec elle-même.

la même formule étant également valable pour des anneaux browniens sans interactions.

Peu de résultats sont connus quant aux effets de ces contraintes topologiques. Quelques études par simulation numérique ont été effectuées [4,5] mais sans résultats décisifs. Il faut en effet de très longues chaînes pour que la probabilité de produire des noeuds ou des enlacements soit significative, et l'évaluation de la statistique de longues chaînes requiert un temps prohibitif sur ordinateur.

D'un point de vue théorique, le problème est en principe bien posé. Il s'agit de caractériser complètement la configuration topologique du système par un ensemble *d'invariants topologiques* {I} qui prennent un ensemble de valeurs déterminées {m}. Ensuite, le problème consiste à calculer la fonction de partition avec contraintes topologiques. Celle-ci peut être écrite formellement comme l'intégrale fonctionnelle

$$Z = \int d\{r\}\, \delta(\{I\} - \{m\})\, \exp(-A\{r\}) \qquad (1.3)$$

sur les configurations {r} qui respectent l'ensemble des conditions {I} = {m}.

Si l'on dispose d'expressions analytiques pour les invariants {I}, le problème du calcul de (1.3) devient lui-même un problème d'analyse. Cette approche fut proposée par S.F. Edwards en 1967 [6] et reprise récemment par Brereton et Shah [7] et aussi Elderfield [7].

Il nous faut donc décrire maintenant les invariants topologiques nécessaires. Pour cela, il faut distinguer les liens ou enlacements de deux courbes distinctes, des noeuds qui sont les enlacements irréductibles d'une courbe avec elle-même [8] .

Noeuds des courbes fermées

Une courbe polymère, formant un noeud donné, ne pourra pas, par déformation continue sans points doubles développer de nouveaux noeuds ou en défaire. Ce problème a été considéré par simulation numérique par J. des Cloizeaux et M.L. Mehta [5]. Ils ont cherché si la contrainte d'absence de noeud pour une chaîne fermée gaussienne à trois dimensions conduisait à l'apparition d'indices

critiques non gaussiens. Les résultats numériques n'ont pas permis de conclure de manière significative. De façon générale, la classification des noeuds à trois dimensions est un problème très difficile qui n'a reçu que des réponses partielles [8]. Un invariant topologique algébrique très remarquable est fourni par le polynôme d'Alexander [9], ou sous une autre forme, par le potentiel de Conway [10]. Ils ne permettent cependant qu'une classification partielle et ne sont pas d'un usage facile. Ces invariants font partie d'un schéma plus large destiné à décrire les noeuds et les liens à plusieurs boucles [9,10,11] . Pour le cas des enlacements de deux boucles, il existe un invariant bien connu introduit par Gauss [12], auquel les polynômes d'Alexander et le potentiel de Conway sont d'ailleurs reliés [11]. Nous allons maintenant décrire cet invariant de Gauss.

Enlacements de deux courbes fermées

L'invariant topologique le plus simple qui caractérise les enlacements de deux courbes fermées est le nombre d'enlacements de Gauss [12]. Cet entier relatif I mesure le nombre algébrique de tours que fait l'une des courbes autour de l'autre (Fig.3). Gauss a donné pour ce nombre une formule analytique remarquable [9]:

$$I = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathcal{C}_1 \times \mathcal{C}_2} \left(\vec{\nabla}_g \frac{1}{\| \vec{f} - \vec{g} \|} , d\vec{f}, d\vec{g} \right) , \qquad (1.4)$$

où $\vec{f}$ et $\vec{g}$ sont deux points courants des courbes fermées $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ respectivement, et où $d\vec{f}$ et $d\vec{g}$ sont les vecteurs différentiels tangents en $\vec{f}$ et $\vec{g}$. $\vec{\nabla}_g$ représente le gradient par rapport à $\vec{g}$.

Montrons que cette intégrale est bien un invariant topologique. Utilisant les propriétés du produit mixte et de l'opérateur rotationnel nous pouvons écrire (1.4) sous la forme

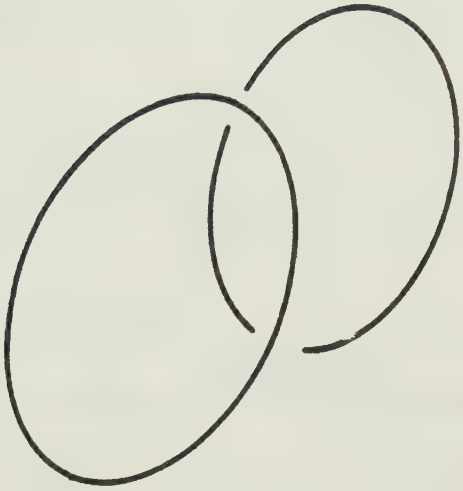
$$I = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathcal{C}_1 \times \mathcal{C}_2} \left\{ \vec{\nabla}_g \wedge \left(\frac{d\vec{f}}{\| \vec{f} - \vec{g} \|} \right) \right\} \cdot d\vec{g} .$$

Par le théorème de Stokes, nous transformons l'intégrale sur $\mathcal{C}_2$ en une intégrale sur une surface $\mathcal{S}(\mathcal{C}_2)$ de bord $\mathcal{C}_2$, d'élément de surface $d\vec{S}_g$:

$$I = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathcal{C}_1 \times \mathcal{S}(\mathcal{C}_2)} \left\{ \vec{\nabla}_g \wedge \vec{\nabla}_g \wedge \left(\frac{d\vec{f}}{\| \vec{f} - \vec{g} \|} \right) \right\} \cdot d\vec{S}_g .$$

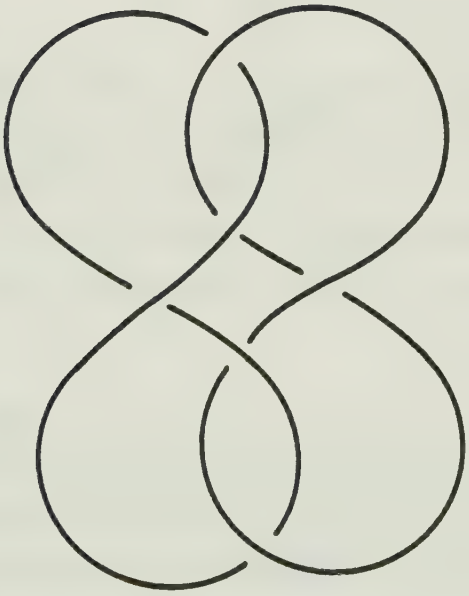
I = +1

a



I = 0

b



c

Fig.3 - Nombres d'enlacements de Gauss

a) Deux courbes enlacées avec I=+1
b) Deux courbes non liées
c) Deux courbes liées mais de nombre d'enlacements nul

L'identité $\vec{\nabla}\vec{\nabla} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla}.)-\Delta$, ainsi que l'équation de Poisson à 3 dimensions

$$\Delta \frac{1}{\|\bar{f}'-\bar{g}'\|} = -4\pi\,\delta(\bar{f}'-\bar{g}'), \tag{1.5}$$

donnent alors

$$I = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathcal{C}_1 \times S(\mathcal{C}_2)} \left\{ \bar{\nabla}_{g'} \left[\bar{\nabla}_{g'} \left(\frac{1}{\|\bar{f}'-\bar{g}'\|} \right) . d\bar{f}' \right] \right\} . d\bar{S}_{g'}$$

$$+ \int_{\mathcal{C}_1 \times S(\mathcal{C}_2)} \delta(\bar{f}'-\bar{g}')\, d\bar{f}' . d\bar{S}_{g'} \quad . \tag{1.6}$$

On remarque que le premier terme de (1.6) contient l'intégrale partielle

$$\int_{\mathcal{C}_1} \bar{\nabla}_{g'} \frac{1}{\|\bar{f}'-\bar{g}'\|} . d\bar{f}' = -\int_{\mathcal{C}_1} \vec{\nabla}_{f'} \frac{1}{\|\bar{f}'-\bar{g}'\|} . d\bar{f}' = 0 ,$$

qui s'annule comme étant l'intégrale d'un gradient sur un contour fermé.
On obtient donc

$$I = \int_{\mathcal{C}_1 \times S(\mathcal{C}_2)} \delta(\bar{f}'-\bar{g}')\, d\bar{f}' . d\bar{S}_{g'} \quad , \tag{1.7}$$

ce qui montre que I est le nombre algébrique de points d'intersection de $\mathcal{C}_1$ avec une surface qui s'appuie sur $\mathcal{C}_2$ (Fig.4). Ce nombre est un invariant topologique. Incidemment, nous pouvons remarquer que la formule de Gauss est intimement reliée à la théorie du potentiel newtonien (cf. (1.5)), et par là à l'électromagnétisme classique. Ce fait, remarqué par Gauss et Maxwell [13], a des conséquences importantes.

L'invariant de Gauss ne suffit pas à caractériser complètement la topologie de deux courbes. La fig. 3c montre une configuration liée de deux courbes, où le nombre d'enlacements I est pourtant nul. On pourrait alors proposer des invariants topologiques de plus haut degré qui distingueraient par exemple les configurations (a) et (c) de la figure 3. Cependant, on sent bien que le problème se reposera à tous les ordres et il faudrait alors introduire une séquence d'invariants [6,9,10,11].

Si l'on considère plus de deux courbes, un problème similaire de classification se pose. L'exemple le plus simple est celui des anneaux borroméens (Fig.5). Les nombres d'enlacements de Gauss de toutes les paires de courbes

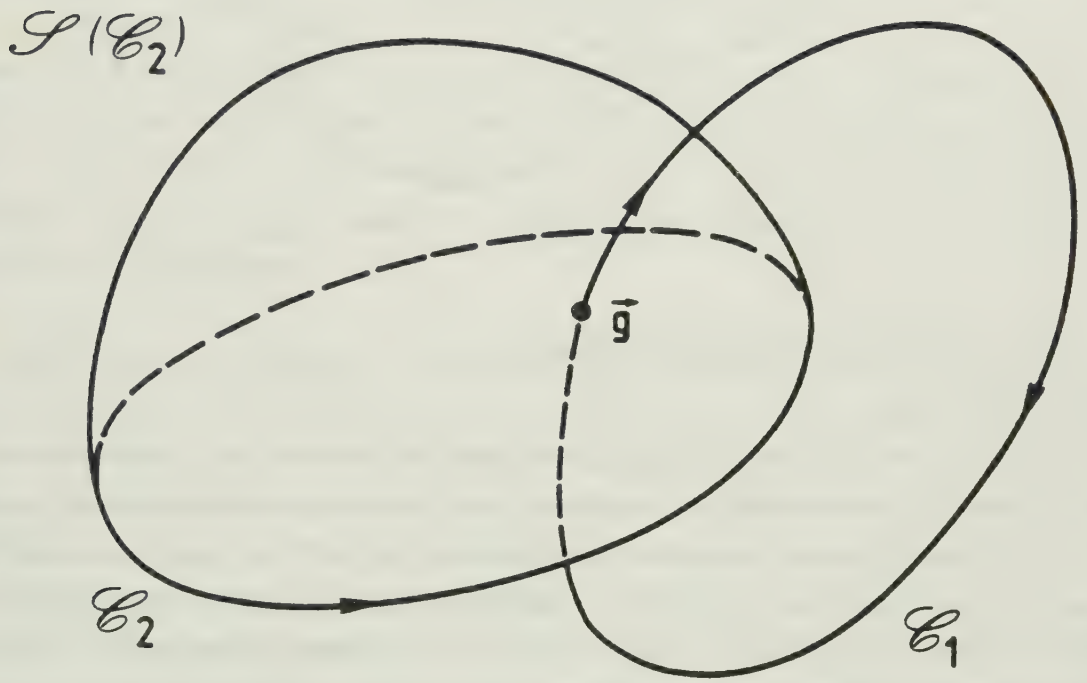


Fig.4 - Le nombre d'enlacements de Gauss mesure le nombre de fois que l'une des courbes $\mathcal{C}_1$ traverse la surface de Seifert $\mathcal{S}(\mathcal{C}_2)$ qui s'appuie sur la seconde courbe $\mathcal{C}_2$.

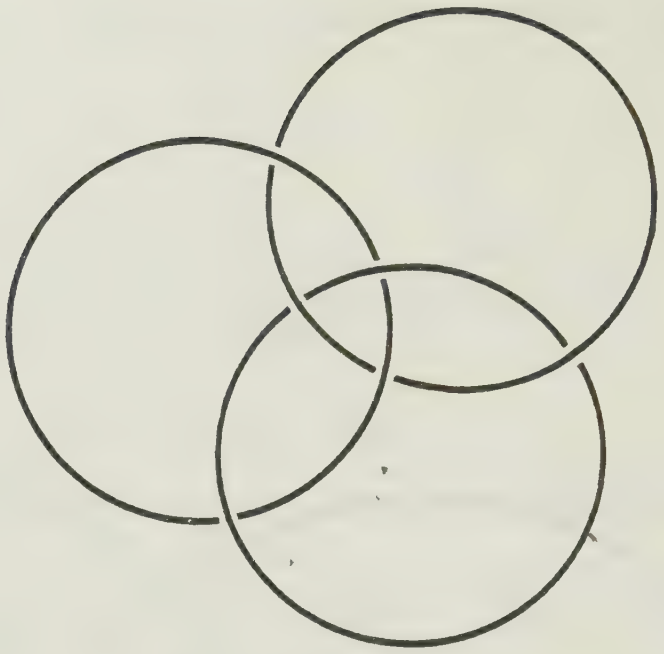


Fig.5 - Anneaux borroméens.

sont nuls mais le système des trois courbes est évidemment lié. A partir de la formule de Gauss, il est possible de définir un invariant topologique à trois courbes non nul pour la configuration borroméenne [6]. Là encore, la considération de configurations plus complexes devrait amener à introduire d'autres invariants topologiques [6]. La tâche apparaît donc comme "formidable" [6]. Ce n'est pas une surprise si l'on remarque qu'il s'agit d'un problème de même nature que la classification des noeuds d'une seule courbe. Or ce dernier problème est loin d'avoir reçu une solution fermée.

Une fois les invariants topologiques déterminés et choisis, il reste à évaluer les fonctions de partition du type (1.3), ce qui ne sera pas nécessairement facile. Une première approximation raisonnable sera donc de ne considérer qu'un seul invariant topologique, le nombre d'enlacements de Gauss (1.4). Dans des cas particulièrement simples cette "approximation" conduit au résultat exact. Considérons ainsi un ensemble d'anneaux rigides plans et convexes. Rigides, ces anneaux ne peuvent former de noeuds avec eux-mêmes. Quant à leurs enlacements, ils sont entièrement caractérisés par le nombre de Gauss I. La mécanique statistique d'anneaux rigides en solution pourra donc être étudiée à l'aide de l'invariant de Gauss. En revanche, pour des anneaux polymères, les configurations browniennes peuvent posséder un degré arbitrairement grand de

complexité. Cependant, comme le faisait remarquer S.F. Edwards [6], les chaînes réelles ont une certaine rigidité qui diminue vraisemblablement le poids des configurations à haut degré d'enlacement. La considération du seul invariant de Gauss pour distinguer les configurations topologiques devrait donc conduire à des résultats physiques significatifs. Le nombre d'enlacements de Gauss caractérise la topologie relative de deux courbes. Dans le cas d'une seule courbe $\mathcal{C}$, on peut considérer par passage à la limite le nombre

$$I_{self} = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathcal{C}\times\mathcal{C}} \left(\vec{\nabla}_{\vec{\xi}'} \frac{1}{\|\vec{\xi}-\vec{\xi}'\|} , d\vec{\xi}, d\vec{\xi}' \right) \tag{1.8}$$

obtenu par superposition d'une courbe $\mathcal{C}$ avec elle-même. Ce nombre est un nombre réel qui est distinct du nombre de noeuds que la courbe fait avec elle-même. Ils diffèrent par un terme de torsion de la courbe [14]. On pourrait cependant utiliser I_{self} comme une première approximation analytique pour caractériser les noeuds.

Les études analytiques effectuées jusqu'à présent sur la statistique des anneaux polymères avec contraintes topologiques sont toutes construites sur l'approximation de Gauss [6,7,15]. Cependant, très peu de résultats sont encore connus. C'est pourquoi toute information mathématique nouvelle peut être la bienvenue. Des travaux mathématiques récents dus à W.Pohl [16], des Cloizeaux et Ball [17] et nous-même [18,19,20], ont apporté de nouveaux résultats à propos de l'intégrale de Gauss. Ces résultats de géométrie intégrale devraient faciliter les calculs analytiques en statistique des anneaux polymères. Ce sont eux que nous allons décrire dans ce qui suit. Un avertissement doit être adressé au lecteur, car les problèmes et résultats qui vont être présentés sont essentiellement de pures mathématiques. Cependant nous avons essayé de montrer dans cette introduction les relations étroites qu'entretiennent ces problèmes de topologie avec la physique, et en particulier avec la statistique des anneaux polymères. Nous y reviendrons en dernière partie .

2. NOMBRE D'ENLACEMENTS ET GROUPE DES DEPLACEMENTS

Nous considérons deux courbes fermées $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ de formes arbitraires, mais *rigides*, plongées dans l'espace euclidien usuel (3 dimensions). Soit I leur nombre d'enlacements de Gauss. Ce nombre d'enlacements dépend de la

position respective des courbes dans l'espace. Dans $\mathbb{R}^3$ (ou $\mathbb{E}^3$), cette position est repérée par un vecteur $\vec{x}$ joignant deux origines liées à $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$, et par un ensemble d'angles d'Euler $\mathcal{O}$ déterminant la position angulaire relative des courbes. Le nombre de Gauss I est donc une fonction $I(\vec{x}, \mathcal{O})$. Le mathématicien W.F. Pohl [16] a construit l'intégrale sur le groupe des déplacements relatifs du carré du nombre d'enlacements :

$$\mathcal{J} = \int I^2(\vec{x}, \mathcal{O})\, d^3x \, \frac{d\mathcal{O}}{8\pi^2} \qquad (2.1)$$

(où $d\mathcal{O}$ est la mesure sur l'ensemble des angles d'Euler d'un solide, de mesure totale $\int d\mathcal{O} = 8\pi^2$). $\mathcal{J}$ est donc une sorte d'intégrale sur l'espace des phases géométriques. Dans le cas de courbes convexes planes, Pohl a montré le théorème remarquable suivant [16]:

$$\mathcal{J} = \frac{1}{8\pi} \int_0^\infty A_1(\rho)\, A_2(\rho)\, d\rho \,, \qquad (2.2)$$

où A_1 et A_2 sont deux fonctions caractéristiques associées aux courbes $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ séparément. Pohl a donné pour la fonction A associée à une courbe $\mathcal{C}$ convexe plane la formule géométrique très simple :

$$A(\rho) = \int ds\, |\cos\theta| \,. \qquad (2.3)$$

"s" est l'abscisse curviligne d'un point $\vec{f}$ de la courbe $\mathcal{C}$; θ est l'angle entre la tangente au point $\vec{f}$ et le rayon qui joint $\vec{f}$ à un point $\vec{f}'$ de la courbe, situé à la distance ρ de $\vec{f}$: $\|\vec{f}-\vec{f}'\| = \rho$ (Fig.6). Par la formule (2.2), l'intégrale d'enlacement (2.1) est donc *factorisée sur les courbes*.

Le résultat de Pohl est d'une simplicité remarquable. Il a été obtenu en relation avec des problèmes variés de géométrie intégrale [16,21] et aussi avec des problèmes issus de la biologie [2]. Ce résultat est en outre d'application directe en mécanique statistique. Considérons en effet un ensemble d'anneaux *plans rigides* en solution, soumis à la contrainte topologique de ne pas former d'enlacements. La pression osmotique est alors donnée par le développement du viriel (1.2). Le second coefficient du viriel $V_{topol.}$, d'origine purement topologique, peut être calculé comme le coefficient de Mayer [22]

$$V_{topol.} = \int \left[1 - e^{-U(\vec{x}, \mathcal{O})}\right] d^3x \, \frac{d\mathcal{O}}{8\pi^2} \,, \qquad (2.4)$$

où $U(\vec{x}, \mathcal{O})$ est un potentiel tel que

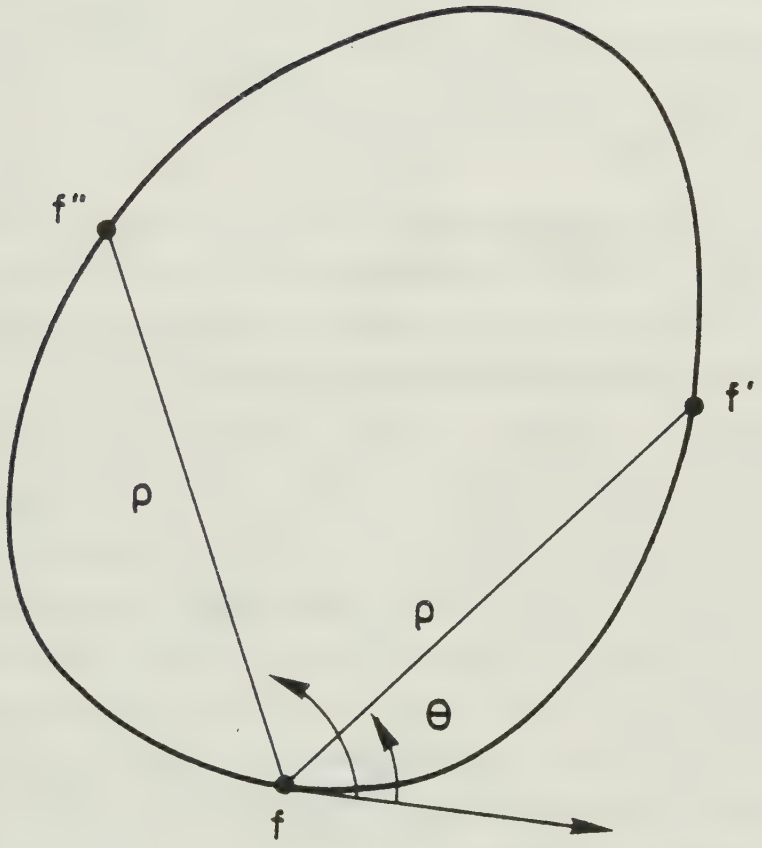


Fig.6 - Cordes contribuant à la fonction $A(\rho)$

$$\begin{cases} U = 0 & \text{si} \quad I = 0 \\ U = +\infty & \text{si} \quad I \neq 0 \end{cases} . \tag{2.5}$$

L'usage de la formule (2.4)(2.5) est un peu plus subtil qu'il n'y paraît. En effet, des anneaux *rigides* plans doivent être *convexes* pour que seules les contraintes topologiques jouent un rôle. Un exemple d'anneaux plans non convexes est donné en Figure 7, où un effet d'empêchement stérique existe, alors même que la contrainte topologique I=0 est satisfaite.

Pour des anneaux plans, on a nécessairement $I = \{^{0}_{\pm 1}\}$. Il est alors immédiat de voir que l'intégrale de volume exclu topologique (2.4)(2.5) peut s'écrire sous la forme équivalente

$$V_{topol.} = \int \bar{I}^2(\vec{x}, O)\, d^3x \cdot \frac{dO}{8\pi^2} . \tag{2.6}$$

L'intégrale de Pohl (2.1) donne donc directement le volume exclu topologique dans le cas (simple) d'anneaux rigides plans et convexes.

Fig.7 - Deux anneaux rigides non liés topologiquement, mais qui ne peuvent être désengagés sans former de points doubles.

Considérons maintenant des anneaux polymères déformables, par exemple des anneaux gaussiens. Pour fournir un volume exclu topologique statistique, l'intégrale de I^2 (2.6) doit être aussi moyennée sur toutes les configurations des courbes déformables. On considère donc

$$\langle \mathcal{J} \rangle = \left\langle \int I^2(\vec{x}, \mathcal{O})\, d^3x\, \frac{d\mathcal{O}}{8\pi^2} \right\rangle , \tag{2.7}$$

où la moyenne $\langle\ \rangle$ est effectuée sur les déformations des courbes à origines fixées. Or la formule de Pohl (2.2) a "désenlacé" les courbes $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$. On a donc directement

$$\langle \mathcal{J} \rangle = \frac{1}{8\pi} \int_0^\infty \langle A_1(\rho) \rangle_{\mathcal{C}_1} \langle A_2(\rho) \rangle_{\mathcal{C}_2}\, d\rho , \tag{2.8}$$

où les moyennes sur les courbes sont *indépendantes*. Cette formule permettra donc un calcul explicite de l'intégrale non triviale (2.7).

Il faut cependant remarquer que l'intégrale $\langle \mathcal{J} \rangle$ (2.7) ne mesurera pas exactement le volume topologique exclu V topol. car les configurations à grand nombre d'enlacements $|I| \geq 2$ auront un poids trop grand en raison de la présence du terme I^2. Par ailleurs, les configurations liées, avec cependant I=0, donnent une contribution nulle à l'intégrale $\langle \mathcal{J} \rangle$ (2.7) alors qu'elles contribuent au volume exclu. $\langle \mathcal{J} \rangle$ fournira donc seulement une approximation du volume topologique exclu, mais qui pourra conduire à des résultats significatifs.

La démonstration de Pohl du résultat (2.2) s'appliquait aux seules courbes convexes planes, mais Pohl considérait que le résultat devait rester vrai pour des courbes fermées de formes arbitraires. Essayant de redémontrer le résultat de Pohl (2.2), J. des Cloizeaux et R. Ball [17], et l'auteur [18] ont prouvé l'existence d'un second terme dans le cas général :

$$\mathcal{J} = \frac{1}{8\pi} \int_0^\infty \left[A_1(\rho) A_2(\rho) + \mathcal{B}_1(\rho) \mathcal{B}_2(\rho) \right] d\rho . \tag{2.9}$$

Cette seconde fonction caractéristique $\mathcal{B}$ associée à une courbe n'existe que si la courbe est gauche. $\mathcal{B}$ s'exprime très simplement en fonction du nombre d'enlacements de la courbe avec ses propres tranlatées†. (voir section 3).

---

†Dans le cas d'anneaux déformables, on peut montrer que $\langle \mathcal{B} \rangle = 0$. C'est pourquoi nous n'avons pas introduit plus haut ces termes $\mathcal{B}$.

Ces travaux de topologie et de géométrie intégrale pouvaient alors être prolongés dans plusieurs directions. La méthode suivie par Pohl était plutôt de nature topologique. Elle semblait rendre difficile l'obtention du second terme $\mathcal{B}$ dans le cas général. Il était alors intéressant de rechercher à la fois la singification du théorème de Pohl et de ces deux fonctions $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$, et les extensions possibles du théorème. La méthode analytique que nous avons développée en [18] [*article 5*] utilise la théorie du potentiel directement et permet de comprendre aisément la forme particulière qu'ont les fonctions $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$. Par ailleurs, on pouvait aussi se demander comment sont modifiés les résultats lorsque l'on change la dimension de l'espace et celle des objets qui s'y enlacent. Nous avons ainsi considéré les enlacements de surfaces fermées ou de variétés dans $\mathbb{R}^n$. Comme nous allons le décrire plus loin, nous avons démontré dans le cas général le théorème de factorisation de l'intégrale cinématique $\mathcal{I}$. Un résultat remarquable est qu'il apparaît toujours au plus deux fonctions caractéristiques $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ par variété. Par cette étude, on comprend également beaucoup mieux qu'elle est l'origine de ces fonctions $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$.

Une seconde extension a consisté à considérer les enlacements successifs de N courbes [*article 5*] ou variétés [*articles 6,7*], et leur intégrale cinématique. Enfin, nous avons déjà souligné que la formule de Gauss est reliée à la théorie du potentiel. Cette remarque trouve son application dans l'introduction de quantités autres que I. Nous avons considéré l'inductance mutuelle de deux courbes (ou variétés) bien connue en électromagnétisme [23]. Nous avons aussi considéré la distribution de contact de deux courbes (ou variétés). Nous avons montré [*article 5*] que toutes ces quantités peuvent être placées dans des intégrales cinématiques généralisant celle de Pohl, et qu'il existe un théorème général de factorisation sur les mêmes fonctions caractéristiques $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$.

Nous allons maintenant décrire de manière synthétique l'ensemble des résultats obtenus. Ils seront ainsi plus directement accessibles au lecteur. Nous considérons dès le début le cas général des variétés dans $\mathbb{R}^n$.

Pour la démonstration et le détail des résultats, le lecteur pourra se référer aux *articles 5,6,7* reproduits plus loin.

En *partie 3*, nous définissons la notion d'enlacement de deux variétés dans $\mathbb{R}^n$, ainsi que le nombre d'enlacements de Gauss qui la caractérise. Nous donnons alors le théorème de factorisation qui régit l'intégrale cinématique associée. Les fonctions caractéristiques associées à une variété générale sont

explicitement données.

La partie 4 traite des enlacements d'un nombre arbitraire de variétés.

La partie 5 généralise les résultats aux inductances et aux contacts des variétés. En dernière partie, nous revenons à la mécanique statistique des anneaux polymères et aux applications physiques des résultats.

3. INTEGRALE D'ENLACEMENT DE DEUX VARIETES

Considérons deux variétés orientables et différentiables $\mathcal{C}_1^r$ et $\mathcal{C}_2^s$, de dimensions respectives r et s, et plongées dans $\mathbb{R}^n$ $(0 \leq r,s \leq n-1)$. Soient $\vec{f}$ et $\vec{g}$ des points génériques de $\mathcal{C}_1^r$ et $\mathcal{C}_2^s$ respectivement. Dans $\mathbb{R}^n$, ils sont donnés par les coordonnées paramétriques

$$\begin{aligned} \vec{f} &: f_i(u_1,\dots,u_r) \quad , \; i=1,\dots,n \\ \vec{g} &: g_i(v_1,\dots,v_s) \quad , \; i=1,\dots,n \quad , \end{aligned} \tag{3.1}$$

où les u_a, a=1,...,r, et v_b, b=1,...,s, sont des paramètres. Les orientations des variétés sont données par les ordres naturels a=1,...,r et b=1,...,s. Afin de pouvoir définir l'enlacement de ces variétés, nous les supposons fermées, ou sans bord. Leur nombre d'enlacements peut alors être défini si leurs dimensions r et s vérifient la condition

$$r+s+1=n \tag{3.2}$$

(pour des courbes fermées dans l'espace usuel : r=s=1, n=3). Cela est facile à voir. Une variété sans bord et orientable, par exemple $\mathcal{C}_1^r$, possède une "surface" de Seifert, c'est-à-dire une variété $\mathcal{S}(\mathcal{C}_1^r)$, dont elle est le propre bord ∂ : $\partial\,\mathcal{S}(\mathcal{C}_1^r) = \mathcal{C}_1^r$. Cette notion généralise trivialement celle de la surface qui s'appuie sur une courbe fermée (cf. figure 4). $\mathcal{S}(\mathcal{C}_1^r)$ est de dimension r+1. D'après (3.2), on a donc

$$\dim \mathcal{S}(\mathcal{C}_1^r) + \dim \mathcal{C}_2^s = n \quad .$$

L'intersection de la surface de Seifert $\mathcal{S}(\mathcal{C}_1)$ et de $\mathcal{C}_2$ est donc de dimension génériquement nulle et constituée d'un ensemble discret de points P. Il suffit

alors de compter algébriquement ces points. En chacun de ces points d'intersection P, on peut définir localement une base de $\mathbb{R}^n$ par réunion d'une base de l'espace tangent à $\mathcal{F}(\mathcal{C}_1^r)$ en P (de dimension r+1) et d'une base de l'espace tangent à $\mathcal{C}_2^s$ en P (de dimension s). Le nombre d'enlacements des variétés $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ est alors défini par la somme algébrique

$$I_{12} = \sum_{P \in \mathcal{F}(\mathcal{C}_1^r) \cap \mathcal{C}_2^s} \varepsilon(P) \quad , \tag{3.3}$$

où le nombre $\varepsilon(P)=\pm 1$ est l'orientation de la base locale par rapport à une base canonique de $\mathbb{R}^n$. Cet invariant I_{12} est également donné par une formule de Gauss généralisée [23]. Pour deux variétés définies par les équations paramétriques (3.1), l'invariant I_{12} (3.3) s'écrit

$$I_{12} = \frac{1}{(n-2)\,S_{n-1}} \int \det\left(\vec{\nabla}_{\vec{g}} \frac{1}{\|\vec{f}-\vec{g}\|^{n-2}}, \frac{\partial \vec{f}}{\partial u_1}, \dots, \frac{\partial \vec{f}}{\partial u_r}, \frac{\partial \vec{g}}{\partial v_1}, \dots, \frac{\partial \vec{g}}{\partial v_s} \right) du_1 \dots du_r\, dv_1 \dots dv_s \quad , \tag{3.4}$$

où S_{n-1} est l' "aire" de la sphère unité S^{n-1} à n dimensions :

$$S_{n-1} = 2\pi^{n/2} / \Gamma(n/2) \quad . \tag{3.5}$$

(à 3 dimensions : $S_2=4\pi$). On déduit immédiatement de (3.4) la propriété de symétrie d'échange :

$$I_{12} = (-1)^{rs+1} I_{21} \quad . \tag{3.6}$$

Dans le cas de deux courbes fermées, on retrouve naturellement la formule de Gauss usuelle (1.4). Nous n'irons pas plus loin ici dans l'étude de cette formule. Indiquons seulement qu'il ne faut absolument pas mener les calculs en représentation paramétrique. Il faut au contraire utiliser la représentation intrinsèque par formes différentielles (voir articles 6 et 7) :

$$I_{12} = \frac{1}{r!\,s!\,(n-2)\,S_{n-1}} \int \varepsilon^{\ell i_1 \dots i_r j_1 \dots j_s} \times$$

$$\times \nabla_{g\ell} \left(\frac{1}{\|\vec{f}-\vec{g}\|^{n-2}} \right) (df_{i_1} \wedge \dots \wedge df_{i_r}) (dg_{j_1} \wedge \dots \wedge dg_{j_s}) \quad , \tag{3.7}$$

où $\varepsilon^{\ell i_1 \dots i_r j_1 \dots j_s}$ représente le tenseur totalement antisymétrique de $\mathbb{R}^n$,

et où les n indices ℓ, $i_1,\ldots,i_r$, $j_1,\ldots,j_s$ sont sommés. Cette notion d'enlacements de "surfaces" dans $\mathbb{R}^n$ peut paraître abstraite. Montrons cependant quelques cas où l'on peut en avoir une idée intuitive très simple.

Considérons d'abord dans $\mathbb{R}^3$ une variété $\mathcal{C}_o$ de dimension nulle constituée par deux points discrets à distance fixe ℓ. Soit $\mathcal{C}$ une surface fermée de dimension 2. $\mathcal{C}$ délimite dans $\mathbb{R}^3$ un intérieur et un extérieur. Le nombre d'enlacements I des variétés $\mathcal{C}_o$ et $\mathcal{C}$ est alors défini très simplement par les équations (Fig.8) :

$$\begin{cases} I = \pm 1 & \text{si un et un seul point de } \mathcal{C}_o \text{ appartient à l'intérieur de } \mathcal{C} \\ I = 0 & \text{dans tout autre cas.} \end{cases} \qquad (3.8)$$

I mesure donc l'ensemble des positions du segment où celui-ci traverse la surface.

Un exemple simple d'enlacement dans $\mathbb{R}^4$ est celui de l'enlacement d'une droite (de dimension 1) et d'une sphère (de dimension 2), qui généralise trivialement le cas d'une droite et d'un cercle dans $\mathbb{R}^3$. (Fig.9).

Généralisant alors le travail de Pohl, nous avons considéré, pour deux variétés rigides, l'intégrale cinématique d'enlacement

$$\mathcal{J} = \int I_{12}^2(\vec{x}, \mathcal{O})\, d^n x\, \frac{d\mathcal{O}}{\Omega_n} \,. \qquad (3.9)$$

L'intégrale porte sur le groupe des déplacements rigides d'une variété par rapport à l'autre : translations $\vec{x}$, rotations $\mathcal{O}$. Ω_n est la mesure totale des angles d'Euler $\mathcal{O}$ d'un corps solide dans $\mathbb{R}^n$: $\Omega_n = \int d\mathcal{O}$. Le but est donc de calculer l'intégrale (3.9) pour des variétés arbitraires $\mathcal{C}_1^r$ et $\mathcal{C}_2^s$ dans $\mathbb{R}^n$. Ce but est atteint grâce au théorème suivant : L'intégrale $\mathcal{J}$ (3.9) se "factorise" en

$$\mathcal{J} = \frac{r!\,s!}{(n-1)!}\,\frac{1}{S_{n-1}} \int_0^\infty d\rho \left[A_1(\rho) A_2(\rho) + \delta_{n,3}\, B_1(\rho) B_2(\rho) \right], \qquad (3.10)$$

où les A_α et B_α, α=1,2 sont des fonctions caractéristiques associées à

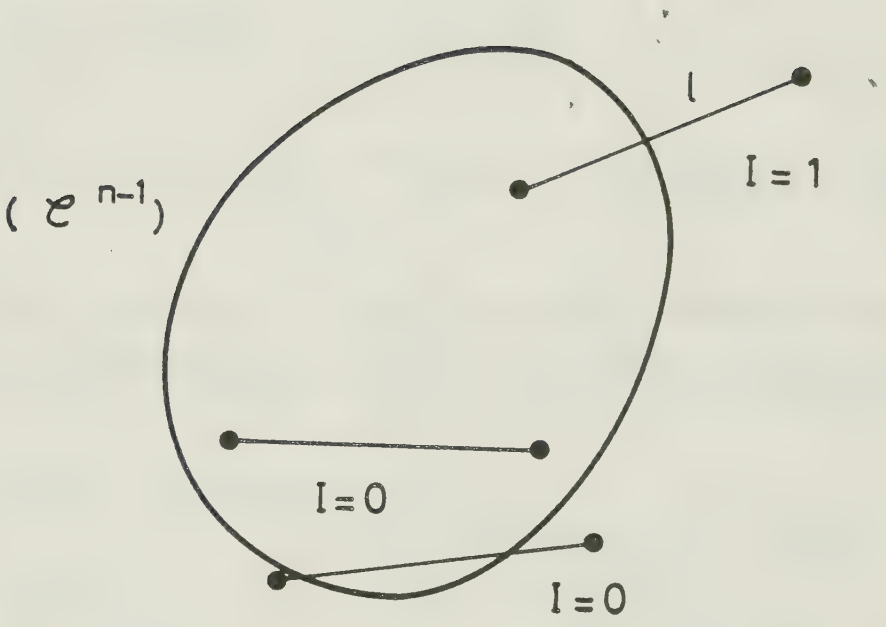


Fig. 8 - Enlacements d'un bipoint et d'une surface fermée dans $\mathbf{R}^3$.

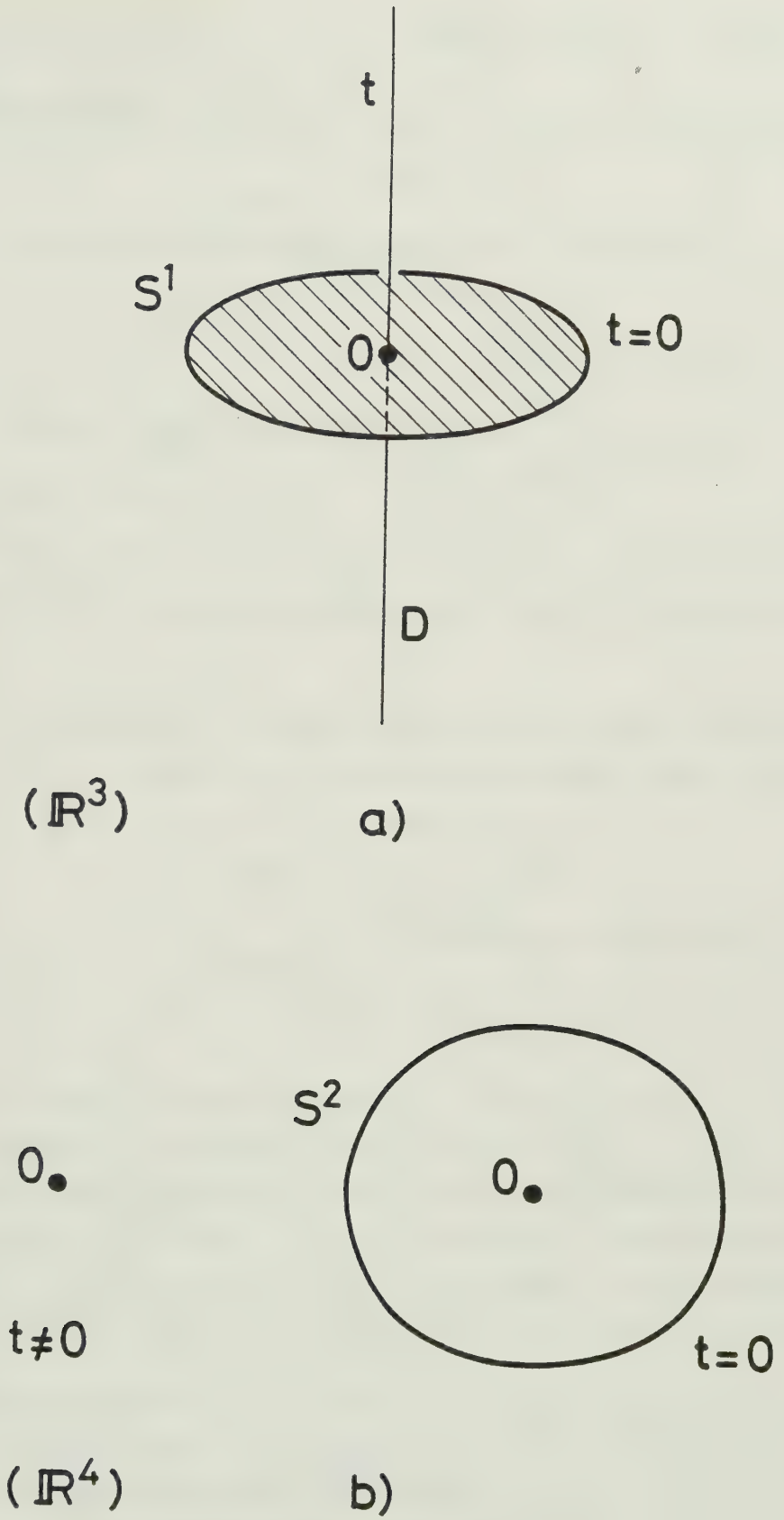


Fig.9 - Enlacement d'un cercle S^1 et d'une droite D dans $\mathbf{R}^3$ (S^1:t=0,$x^2+y^2=1$; D:x=y=0,t).
Enlacement d'une sphère S^2 et d'une droite D dans $\mathbf{R}^4$(S^2:t=0,$x^2+y^2+z^2=1$; D:x=y=z=0,t)

chacune des variétés $\mathcal{C}^r_1$ et $\mathcal{C}^s_2$ séparément.

Décrivons maintenant les propriétés des fonctions $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ associées à une variété donnée $\mathcal{C}^r$.

$\mathcal{A}$ existe pour toute variété. Sa formule générale est donnée par l'intégrale multiple

$$\mathcal{A}(\rho) = \rho^{-n} \int \theta(\rho - \|\vec{f} - \vec{f}'\|) \times \det_{(a,b)} \left(\frac{\partial \vec{f}}{\partial u_a} \cdot \frac{\partial \vec{f}'}{\partial u'_b} \right) du_1 \dots du_n du'_1 \dots du'_n \,, \tag{3.11}$$

où le déterminant est celui de la matrice $r \times r$ formée des produits scalaires $\frac{\partial \vec{f}}{\partial u_a} \cdot \frac{\partial \vec{f}'}{\partial u'_b}$ d'indices a,b=1,...,r. On remarque que l'intégrale dans (3.11) porte sur les couples de points $\vec{f},\vec{f}'$ de $\mathcal{C}^r$ dont la distance mutuelle est inférieure à ρ.

La seconde fonction caractéristique $\mathcal{B}$ associée à une variété $\mathcal{C}^r$ n'existe que si la dimension r de la variété satisfait à la condition :

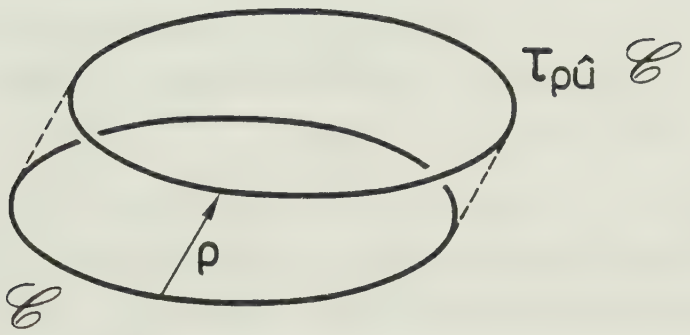
$$2r + 1 = n \,. \tag{3.12}$$

Dans ce cas, $\mathcal{B}$ a pour expression générale

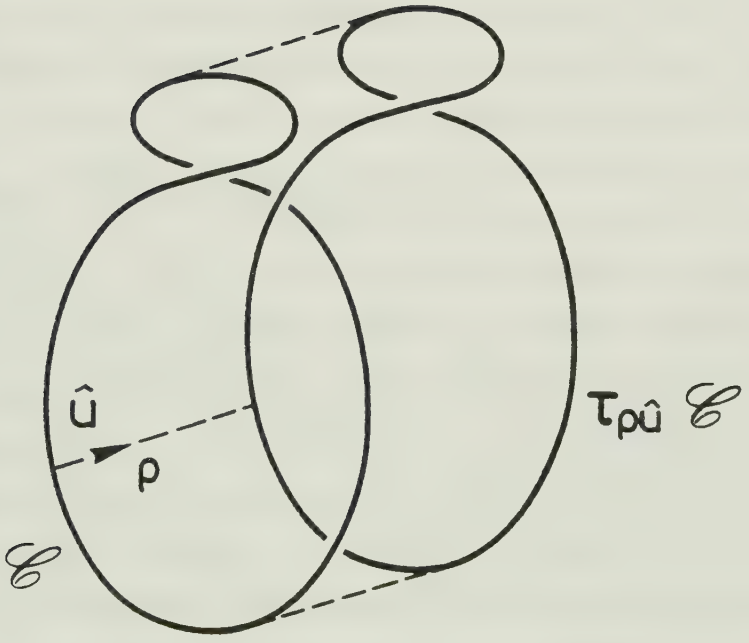
$$\mathcal{B}(\rho) = \rho^n \int_{S^{n-1}} I(\mathcal{C}, \tau_{\rho\hat{u}} \mathcal{C}) \, d\hat{u} \,. \tag{3.13}$$

$I(\mathcal{C},\tau_{\rho\hat{u}}\mathcal{C})$ est le nombre d'enlacements que fait la variété $\mathcal{C}$ avec sa *translatée* $\tau_{\rho\hat{u}}\mathcal{C}$ à distance ρ dans la direction $\hat{u}$ ($\hat{u}$ est un vecteur de la sphère unité S^{n-1} de $\mathbb{R}^n$). $\mathcal{B}$ est donc donnée par la moyenne isotrope du nombre d'enlacements d'une variété et de ses translatées à distance ρ (Fig.10). On remarque tout de suite qu'une courbe plane ne peut s'enlacer avec ses propres translatées (Fig.10), ce qui entraîne que la fonction $\mathcal{B}$ d'une courbe plane est identiquement nulle.

Remarquons d'une manière générale que la condition d'existence de $\mathcal{B}$: $2r+1=n$ est précisément la condition pour que deux variétés de même dimension r (ici $\mathcal{C}$ et sa translatée) puissent s'enlacer dans $\mathbb{R}^n$. Il existe une condition supplémentaire sur la dimension n de l'espace pour que les fonctions $\mathcal{B}$ existent. En effet, nous pouvons par symétrie échanger $\mathcal{C}$ et $\tau_{\rho\hat{u}}\mathcal{C}$ dans la formule (3.13). Or le nombre de Gauss vérifie la propriété d'échange (3.6), qui entraîne donc ici : $\mathcal{B} = (-1)^{r^2+1}\mathcal{B}$. Nous en déduisons que r doit être impair pour que $\mathcal{B}$ ne soit pas identiquement nulle. Posant $r=2q+1$, $q \in \mathbb{N}$, nous obtenons donc d'après (3.12)



a)



b)

Fig.10 - Courbes $\mathscr{C}$ et leurs translatées $\tau_{\rho\hat{u}}\mathscr{C}$ à distance ρ.
a : $\mathscr{C}$ est plane et le nombre d'enlacements de $\mathscr{C}$ et de $\tau_{\rho\hat{u}}\mathscr{C}$ est toujours nul. b : $\mathscr{C}$ est gauche et $\mathscr{C}$ et $\tau_{\rho\hat{u}}\mathscr{C}$ s'enlacent.

$$n=4q+3 , \qquad q \in \mathbb{N} .$$

Les dimensions de l'espace où peut exister la fonction $\mathcal{B}$ sont donc données par n=3,7,11,... . On remarque que l'espace usuel est le premier à posséder cette propriété. On comprend aussi que Pohl ait pu ne pas trouver la fonction $\mathcal{B}$. Il construisait en effet son théorème par récurrence sur la dimension d'espace, en passant de n=1 à n=3 [16] .

La démonstration du théorème (3.10) et des formules (3.11)(3.12) utilise principalement la théorie du potentiel et la théorie des groupes (Articles 5 et 7). La première intervient d'une manière essentielle, comme cela a déjà été souligné, en raison de la présence du potentiel newtonien $||f-g||^{-(n-2)}$ de $\mathbb{R}^n$ dans la formule intégrale de Gauss (3.4). Nous verrons au chapitre suivant une autre illustration du rôle central de la théorie du potentiel dans notre problème.

La théorie des groupes intervient par les propriétés du groupe O(n) des rotations dans $\mathbb{R}^n$. Ce groupe est naturellement intrinsèquement impliqué dans la définition de l'intégrale $\mathcal{G}$, où l'on moyenne sur le groupe des rotations d'un solide de $\mathbb{R}^n$. La démonstration de l'existence de deux fonctions caractéristiques $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$, et au plus de deux, sur lesquelles se décompose l'intégrale $\mathcal{G}$, s'appuie sur un théorème fondamental portant sur le groupe O(n). [Voir la démonstration générale d'existence de $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$, dans l'article 7, et en particulier l'appendice B]. Le théorème ("Main theorem" du livre de H.Weyl [25]) porte sur les quantités invariantes que l'on peut former à partir de vecteurs quelconques de $\mathbb{R}^n$. On démontre que les seules quantités invariantes sous l'action de O(n) sont des fonctions arbitraires, dont les arguments sont les quantités suivantes : produits scalaires des paires de vecteurs et déterminants de n vecteurs pris parmi l'ensemble de tous les vecteurs. On peut remarquer, plus précisément, que la fonction $\mathcal{A}$ (3.11) est essentiellement construite à l'aide de l'ensemble des produits scalaires des vecteurs tangents. Au contraire, la fonction $\mathcal{B}$ (3.13) est la moyenne d'un nombre d'enlacements de Gauss, qui est un pur déterminant de n vecteurs.

En réalité, il existe une structure tensorielle sous-jacente au problème, qui n'apparaît pas directement ici dans les résultats. Les fonctions caractéristiques $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ d'une variété ne sont que deux composantes d'un seul objet, le *"tenseur d'inductance"* $\underset{\sim}{\Gamma}$ associé à une variété. Ce tenseur s'introduit naturellement dans le cours de la démonstration et y joue un rôle central. (Articles 5 et 7). Il contient toute l'information géométrique nécessaire

à propos d'une variété. Pour une variété $\mathcal{C}^r$ de dimension r, c'est un tenseur $\underset{\sim}{\Gamma}(\vec{y})$, de rang 2r, et dépendant d'un vecteur $\vec{y}$ arbitraire. Donnons ici simplement sa définition pour une courbe fermée $\mathcal{C}$, dans l'espace usuel $\mathbb{R}^3$ (r=1) :

$$\underset{\sim}{\Gamma}(\vec{y}) = \frac{1}{4\pi} \left\langle \int_{\mathcal{C}\times\mathcal{C}} \frac{d\vec{\rho} \otimes d\vec{\rho}'}{\| \vec{y} + \vec{\rho}' - \vec{\rho} \|} \right\rangle . \qquad (3.14)$$

<...> représente ici la moyenne sur les rotations de la courbe $\mathcal{C}$. On peut donc voir $\underset{\sim}{\Gamma}(\vec{y})$ comme une sorte *d'inductance tensorielle* qui, pour un vecteur donné $\vec{y}$, caractérise l'inductance moyenne entre une courbe $\mathcal{C}$ et son image $\tau_{\vec{y}}\mathcal{C}$, translatée du vecteur $\vec{y}$. A plus haute dimension r de la variété, une définition similaire de $\underset{\sim}{\Gamma}$ comme multi-inductance tensorielle demeure, $\underset{\sim}{\Gamma}$ étant alors de rang 2r.

Dans le cas général, nous calculons explicitement ce tenseur d'inductance $\underset{\sim}{\Gamma}$, caractéristique d'une variété. C'est là qu'intervient en particulier la propriété du groupe orthogonal O(n) citée plus haut. En définitive, à partir des propriétés globales de $\underset{\sim}{\Gamma}$, il est possible de montrer que celui-ci se décompose toujours en deux parties irréductibles l'une à l'autre. La première existe toujours et contient en germe la fonction $\mathcal{A}$. La seconde partie du tenseur n'apparaît que si la dimension r de la variété vérifie 2r+1=n, et c'est là que prend naissance la fonction $\mathcal{B}$.

Propriétés remarquables des fonctions $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$

Les fonctions $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ que nous avons explicitées ne sont pas les seules que l'on puisse introduire. En particulier un changement de variable $\rho \to \rho'$ dans l'intégrale (3.10) lui conservera sa structure factorisée $\mathcal{A}_1'\mathcal{A}_2' + \mathcal{B}_1'\mathcal{B}_2'$, avec de nouvelles fonctions $\mathcal{A}'$ et $\mathcal{B}'$. Cependant, les fonctions $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ que nous avons obtenues apparaissent naturellement. Elles possèdent en outre des propriétés géométriques remarquables. Décrivons en brièvement quelques unes.

Pour une courbe fermée $\mathcal{C}$ de dimension r=1, la formule (3.11) se réduit trivialement à

$$\mathcal{A}(\rho) = \rho^{-1} \int_{\mathcal{C}\times\mathcal{C}} \theta(\rho - \|\vec{\rho} - \vec{\rho}'\|)\, d\vec{\rho}.d\vec{\rho}' .$$

Il est alors aisé de montrer, par intégration par parties (Article 5) que cette fonction $\mathcal{A}$ coïncide avec la fonction de Pohl (2.3) citée plus haut

$$\mathcal{A}(\rho) = \int_{\|\vec{\rho}-\vec{\rho}'\|=\rho} |\cos\theta|\, ds . \qquad (3.15)$$

Pour une variété quelconque, la fonction $\mathcal{A}$ générale (3.11) peut aussi être

écrite uniquement en termes des cordes de longueur ρ sous-tendant la variété, comme dans la formule (3.15). Pohl a également donné originellement une autre formule pour les courbes convexes planes [16]: "Let us suppose that our curve $\mathscr{C}$ is plane convex, and is drawn on a piece of paper. We dip a needle of length ρ in heavy ink, place both ends on the curve and move it along the curve so that both ends remain on the curve. It will then smudge a certain region whose outer boundary is $\mathscr{C}$ and whose inner boundary is a curve $\mathscr{C}_\rho$, the envelope of the needles. We claim that twice the length of $\mathscr{C}_\rho$ is $A(\rho)$". (Fig.11). Cette égalité $A(\rho)=2 \times$ Longueur $\mathscr{C}_\rho$, où $\mathscr{C}_\rho$ est l'enveloppe des cordes de longueur ρ, peut être démontrée aisément à partir de la formule (3.15) donnant $A(\rho)$.

Nous pouvons en déduire immédiatement la valeur de $A(\rho)$ à l'origine $\rho=0$: l'enveloppe des cordes de longueur nulle est la courbe $\mathscr{C}$ elle-même et

$$A(0) = 2L \quad , \tag{3.16}$$

où L est la longueur de $\mathscr{C}$, supposée rectifiable. Cette relation est vraie pour toute variété de dimension r arbitraire, et s'écrit

$$A(0) = \frac{S_{r-1}}{r} S \quad ,$$

où S est l'aire (i.e. r-volume) de la variété de dimension r.

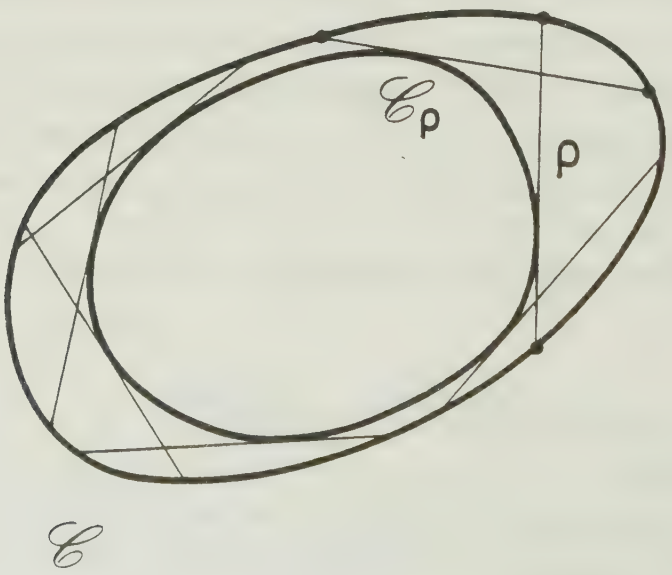


Fig.11 - $\mathscr{C}_\rho$ est l'enveloppe des cordes de $\mathscr{C}$ de longueur ρ. La longueur de $\mathscr{C}_\rho$ est égale à $\frac{1}{2} A(\rho)$.

La seconde fonction caractéristique $\mathcal{B}$ possède aussi une limite intéressante pour $\rho \to 0$. Considérant la formule (3.13), nous remarquons que la translatée $\tau_{\rho\hat{u}}\mathcal{C}$ de la variété $\mathcal{C}$ coïncide dans la limite $\rho \to 0$ avec $\mathcal{C}$ elle-même et il vient

$$\underset{\rho\to 0}{\mathcal{B}}(\rho) \simeq \rho^r \, I_{self} \quad ,$$

où I_{self} est le *nombre d'enlacement propre* de la variété avec elle-même. I_{self} donné par la formule de Gauss (1.9) pour une courbe fermée de l'espace usuel. Les fonctions $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ peuvent également être calculées pour certaines variétés de $\mathbb{R}^n$. Nous avons ainsi calculé $\mathcal{A}$ pour la sphère S^r de dimension r et de rayon R :

$$\mathcal{A}_{sph.}(\rho) = \frac{S_{r-1}}{r} S_r R^r \left(1 - \rho^2/4R^2\right)^{r/2} \theta(2R-\rho) \, . \qquad (3.17)$$

La fonction $\mathcal{B}$ de la sphère S^r n'existe pas si $2r+1 \neq n$, et s'annule identiquement si $2r+1=n$. Dans le cas de la sphère, la fonction caractéristique $\mathcal{A}$ est donc une fonction très simple. Remarquons que le bipoint ou "segment" de longueur ℓ, considéré à l'équation (3.8) et en fig.8, peut être vu comme une sphère S^o de dimension r=0 et de rayon $R=\ell/2$. La fonction caractéristique $\mathcal{A}_o$ du segment est donc simplement, d'après (3.17), la distribution

$$\mathcal{A}_o(\rho) = 2\,\theta(\ell-\rho) \, . \qquad (3.18)$$

Hypersurfaces

Considérons une hypersurface fermée $\mathcal{C}^{n-1}$ de dimension n-1, contenue dans $\mathbb{R}^n$. D'après la propriété (3.12), elle ne possède pas de fonction caractéristique $\mathcal{B}$, sa dimension étant trop grande pour qu'elle s'enlace avec elle-même. Sa fonction caractéristique $\mathcal{A}$ est donnée par une formule géométrique très simple, où n'interviennent que les normales à l'hypersurface et les cordes de longueur ρ [article 7]. Donnons ici une propriété remarquable de la fonction $\mathcal{A}$. L'hypersurface fermée divise l'espace entier $\mathbb{R}^n$ en deux régions disjointes, un intérieur et un extérieur. Le n-volume intérieur $V_{int}(\mathcal{C}^{n-1})$ de l'hypersurface est alors donné par

$$V_{int.}(\mathcal{C}^{n-1}) = \frac{1}{S_{n-1}} \int_0^\infty \mathcal{A}(\rho)\, d\rho \, , \qquad (3.19)$$

où $\mathcal{A}$ est la fonction caractéristique de l'hypersurface.

Cette propriété peut se montrer de façon très simple. Il suffit de considérer à nouveau l'enlacement de $\mathcal{C}^{n-1}$ avec un segment $\mathcal{C}_o$ de longueur ℓ (Eq.

(3.8) et Fig.8). Considérons alors l'intégrale cinématique $\mathcal{J}(\mathcal{C}_o, \mathcal{C}^{n-1})$ (3.9). Faisons tendre la longueur ℓ du segment vers l'infini. Le nombre d'enlacement du segment avec l'hypersurface est non nul et égal à ±1 lorsque l'un des deux points est à l'intérieur de $\mathcal{C}^{n-1}$, l'autre étant à l'infini (Fig.8). Le volume $\mathcal{J}(\mathcal{C}_o, \mathcal{C}^{n-1})$ du groupe des déplacements d'enlacement non nul est donc égal à deux fois le volume intérieur $V_{int}(\mathcal{C}^{n-1})$. Par ailleurs, d'après le théorème (3.10), nous pouvons écrire l'intégrale cinématique d'enlacement :

$$\mathcal{J}(\mathcal{C}_o, \mathcal{C}^{n-1}) = \frac{1}{S_{n-1}} \int_0^\infty d\rho \, A_o(\rho) A(\rho) ,$$

où A_o et A sont les fonctions caractéristiques de $\mathcal{C}_o$ et $\mathcal{C}^{n-1}$ respectivement. On obtient alors la propriété (3.19) en remarquant simplement que la fonction caractéristique A_o (3.18) du segment infini ($\ell \to \infty$) est égale à deux.

Pression osmotique topologique d'un gaz de sphères

Comme application physique, considérons un gaz de sphères S^r de dimension r et de rayon R, libres de se déplacer dans $\mathbb{R}^{2r+1}$. Pour cette valeur n=2r+1 les sphères pourraient s'enlacer, et l'on impose la contrainte topologique de non-enlacement. Le volume exclu topologique est alors donné exactement par l'intégrale cinématique $\mathcal{J}$ (3.9), d'après la formule (2.6), puisque le nombre d'enlacements de deux sphères est nécessairement égal à 0 ou à ±1. En utilisant alors la formule intégrale (3.10) avec la fonction caractéristique A_{sph} donnée en (3.17), et avec $\mathcal{B}_{sph} = 0$, on obtient la valeur numérique

$$\mathcal{J} = 2 \frac{S_{n-1}}{n} R^n \qquad (n = 2r+1) . \tag{3.20}$$

La pression du gaz de sphère s'écrit alors

$$\pi\beta = \mathcal{C} + \frac{\mathcal{J}}{2} \mathcal{C}^2 + \cdots ,$$

où le second terme est purement topologique. Remarquons que $\mathcal{J}$ est exactement égal à deux fois le volume de l'hypersphère S^{n-1} de rayon R dans $\mathbb{R}^n$. Cette hypersphère est précisément engendrée par les rotations des sphères ou "anneaux" S^r dans $\mathbb{R}^n$, avec n=2r+1.

4. ENLACEMENTS SUCCESSIFS DE N COURBES

Nous allons pour simplifier considérer ici un ensemble de courbes fermées plongées dans $\mathbb{R}^3$, comme dans l'article 5. Les résultats décrits se généralisent aux ensembles de variétés fermées dans $\mathbb{R}^n$ [*articles 6,7*].

Dans le cas de deux courbes, on peut rechercher les raisons pour lesquelles l'intégrale $\mathcal{J} = \int I_{12}^2$ du *carré* de I_{12} se factorise sur les deux courbes. Nous avons remarqué lors de la démonstration du théorème (3.10) [articles 5 et 7] qu'une propriété de "trace" joue un rôle particulier. L'intégrand I_{12}^2 peut en effet s'écrire comme $I_{12}I_{21}$, au signe près. Cette idée intuitive de trace est corroborée par le fait qu'apparaissent deux tenseurs caractéristiques associés aux deux courbes. L'intégrand de $\mathcal{J}$, $I_{12}I_{21}$ est alors écrit comme la trace matricielle du produit de ces deux tenseurs. Considérons alors un ensemble de N courbes fermées arbitraires $\mathcal{C}_\alpha$,$\alpha=1,\ldots,N$, placées au hasard dans l'espace. Leur configuration topologique est caractérisée par l'ensemble des nombres d'enlacements $I_{\alpha\beta}$ avec $\alpha,\beta=1,\ldots,N$. Nous ordonnons alors les courbes par leur indice α, et considérons les nombres d'enlacements successifs $I_{\alpha\alpha+1}$, $\alpha=1,\ldots,N$, avec la convention $N+1\equiv 1$. Il paraît naturel de généraliser le produit $I_{12}I_{21}$ pour deux courbes par le produit cyclique à N courbes :

$$I_{12}I_{23}\cdots I_{N1} \quad . \tag{4.1}$$

Ce produit est non nul lorsque les N courbes forment dans l'ordre 1 à N, les N maillons d'une chaîne fermée (Fig.12).

Les courbes rigides $\mathcal{C}_\alpha$ peuvent être déplacées au hasard dans l'espace. Nous introduisons alors l'intégrale cinématique sur le groupe des déplacements :

$$\mathcal{J} = \int_G I_{12}\, I_{23}\cdots I_{N1}\; dg \;, \tag{4.2}$$

où g est un élément du groupe G des déplacements relatifs (translations, rotations) des N courbes. G est simplement le groupe produit

$$G = \mathbf{1} \times G_2 \times \ldots \times G_N \tag{4.3}$$

de l'identité (la première courbe est fixe) par les groupes des déplacements de N-1 courbes. La mesure dg sur le groupe est simplement

$$dg = d^3x_2 \ldots d^3x_N \qquad \frac{d\sigma_2}{\Omega_3} \ldots \frac{d\sigma_N}{\Omega_3} \quad , \tag{4.4}$$

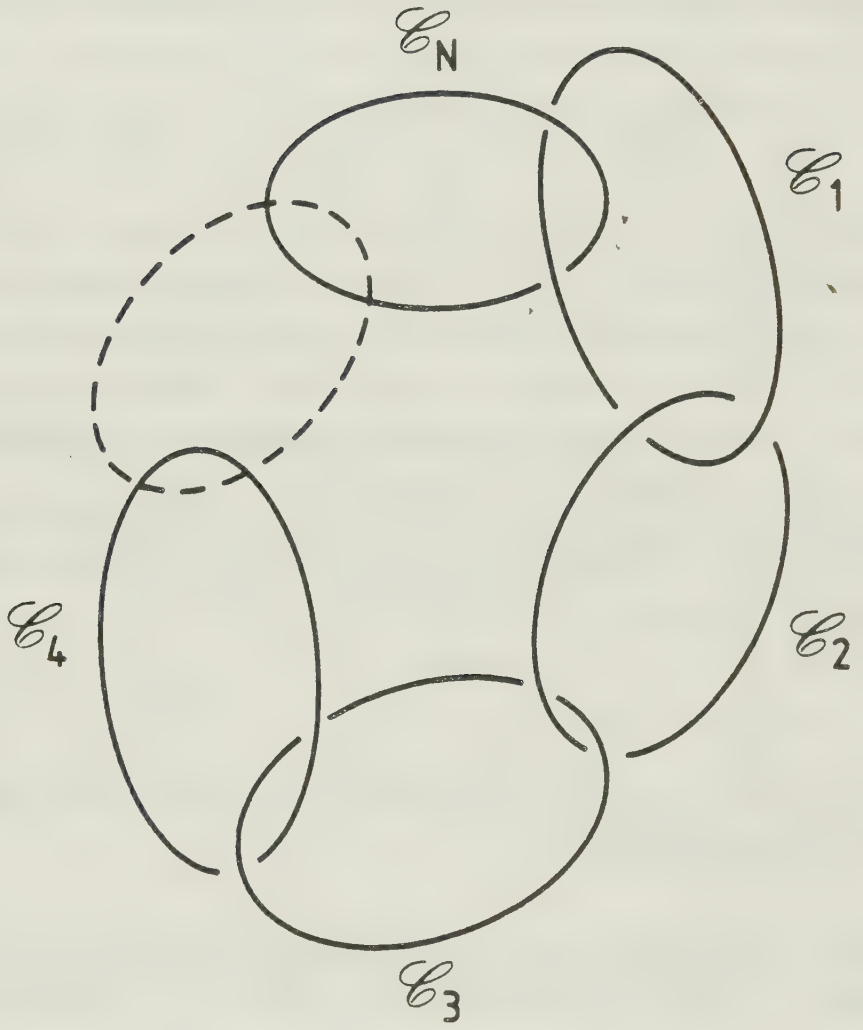


Fig.12 - N courbes enlacées formant une chaîne fermée.

où $\vec{x}_\alpha$ est le vecteur de translation de la courbe $\mathcal{C}_\alpha$, et $\mathcal{O}_\alpha$ l'ensemble des angles d'Euler qui repèrent la position angulaire de la courbe dans l'espace. $\Omega_3=8\pi^2$ est la mesure totale de ces angles.

L'intégrale cinématique (4.2) est algébrique, car les nombres d'enlacements peuvent avoir l'un ou l'autre signe. En général donc, l'intégrale $\mathcal{J}$ ne sera pas une mesure arithmétique du volume d'espace des phases où les N courbes sont arrangées en une chaîne liée.

Nous avons montré que l'intégrale cinématique générale $\mathcal{J}$ pour N quelconque se factorise dans l'espace de Fourier. Ce n'est que lorsque N=2 qu'il existe une factorisation dans l'espace "direct" des longueurs ρ. Nous définissons les transformées $\mathcal{A}[p]$, $\mathcal{B}[p]$ des fonctions caractéristiques $\mathcal{A}(\rho)$, $\mathcal{B}(\rho)$ par les formules de type Fourier-Bessel :

$$\mathcal{A}[\mu] = -\frac{1}{2}\frac{d}{d\mu}\int_0^\infty d\rho\,\frac{\sin\mu\rho}{\mu\rho}\,\mathcal{A}(\rho)$$
$$\mathcal{B}[\mu] = \frac{1}{2\mu}\int_0^\infty d\rho\,\sin\mu\rho\,\mathcal{B}(\rho)\,. \qquad (4.5)$$

Le résultat est alors le suivant. L'intégrand de $\mathcal{J}$ (4.2) peut se factoriser entièrement sur l'ensemble des fonctions caractéristiques $\mathcal{A}_\alpha[p]$, $\mathcal{B}_\alpha[p]$ des N courbes $\mathcal{C}_\alpha$, $\alpha=1,\ldots,N$. Introduisons pour cela le produit

$$\mathcal{P}[\mu] = \prod_{\alpha=1}^{N}\left(\varepsilon\mathcal{A}_\alpha[\mu] + \mathcal{B}_\alpha[\mu]\right), \qquad (4.6)$$

où ε est un objet obéissant aux règles $\varepsilon.1=1.\varepsilon=\varepsilon$, $\varepsilon^2=1$. Il est donc toujours possible d'écrire le produit $\mathcal{P}$ comme une combinaison linéaire de 1 et ε :

$$\mathcal{P}[\mu] = \mathcal{X}[\mu] + \varepsilon\,\mathcal{Y}[\mu]\,. \qquad (4.7)$$

Dans ce cas, l'intégrale $\mathcal{J}$ (4.2) s'écrit simplement

$$\mathcal{J} = \frac{1}{\pi^2}\int_0^\infty d\mu\,\mu^2\,\mathcal{X}[\mu], \qquad (4.8)$$

où $\mathcal{X}$ est la partie paire en ε de $\mathcal{P}$.

On voit donc que la factorisation de l'intégrand de $\mathcal{J}$ s'effectue dans l'algèbre particulière $\{1,\varepsilon\}$ qui a pour coefficients les fonctions caractéristiques

$\mathcal{A}_\alpha$ et $\mathcal{B}_\alpha$. Chaque courbe α possède un terme associé $\varepsilon\, \mathcal{A}_\alpha + \mathcal{B}_\alpha$. Dans le cas de deux courbes par exemple, N=2, les fonctions $\mathcal{X}$ et $\mathcal{Y}$ s'écrivent respectivement

$$\mathcal{X} = \mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 + \mathcal{B}_1 \mathcal{B}_2 \qquad (4.9)$$

$$\mathcal{Y} = \mathcal{A}_1 \mathcal{B}_2 + \mathcal{A}_2 \mathcal{B}_1 \; ; \qquad (4.10)$$

et nous reconnaissons immédiatement dans $\mathcal{X}$ la forme (4.9) qui apparaissait dans le théorème (3.10) donné plus haut. Ainsi pour N=2, la formule (4.8) est-elle la version dans l'espace des moments du théorème (3.10). Le théorème de factorisation (4.6)(4.8) donne lieu à un corollaire assez remarquable. Le produit $\mathcal{P}$ (4.6) est abélien et ne dépend aucunement de l'ordre des courbes. L'intégrale cinématique $\mathcal{J}$ est donc elle-même *indépendante de l'ordre d'enlacement* des courbes, bien que les courbes soient de forme arbitraire et donc a priori parfaitement distinguables les unes des autres. On peut donc mesurer à l'aide de l'intégrale $\mathcal{J}$ les configurations où la courbe 1 et la courbe 3 sont enlacées, ainsi que la courbe 3 et la courbe 2, etc... :

$$\mathcal{J} = \int I_{13}\, I_{32}\, I_{24} \cdots I_{N1}\, dg \; .$$

Le théorème (4.6)(4.8) prouve alors que les intégrales cinématiques sont toutes identiques.

Un cas particulier intéressant est celui de N courbes planes, pour lesquelles toutes les fonctions caractéristiques $\mathcal{B}_\alpha$ s'annulent. Le produit $\mathcal{P}$ (4.6) s'écrit donc

$$\mathcal{P} = \varepsilon^N \prod_{\alpha=1}^{N} \mathcal{A}_\alpha \; .$$

Deux cas se présentent alors. Si le nombre N de courbes planes est impair, la partie paire en ε, $\mathcal{X}$, est identiquement nulle et donc $\mathcal{J} \equiv 0$. Si les courbes planes sont au contraire en nombre pair, on obtient une partie paire $\mathcal{X}$ complètement factorisée $\mathcal{X} = \prod_{\alpha=1}^{N} \mathcal{A}_\alpha$. On peut d'ailleurs comprendre aisément pourquoi l'intégrale d'enlacement $\mathcal{J}$ d'un nombre impair de courbes planes s'annule. Prenons ces courbes dans une configuration donnée. Formons alors l'image symétrique de ces courbes par rapport à un plan arbitraire. Une symétrie plane inverse les orientations relatives des courbes, et donc tout nombre d'enlacement $I_{\alpha\, \alpha+1}$ est transformé en son opposé $-I_{\alpha\, \alpha+1}$. Si les courbes sont en nombre

impair, le produit $\prod_{\alpha} I_{\alpha\,\alpha+1}$ lui-même change de signe. Or la configuration symétrique d'une première configuration par rapport à un plan est physiquement réalisable, pour des courbes *planes*, et seulement pour celles-ci, par déplacement des courbes dans l'espace. Les contributions symétriques s'annulent donc mutuellement dans l'intégrale.

En revanche, si les courbes sont gauches, la configuration symétrique par rapport à un plan n'est pas réalisable par déplacement dans l'espace. C'est pourquoi l'intégrale $\mathcal{J}$ d'un nombre impair de courbes gauches ne s'annule en général pas, ainsi que le montre la présence des termes $\mathcal{B}$ dans le produit $\mathcal{P}$ (4.6). A côté de la partie paire $\mathcal{X}$ du produit $\mathcal{P}$, nous avons vu apparaître en (4.5) une partie impaire $\mathcal{Y}$. Cette quantité, qui s'introduit d'elle-même dans le cours de la démonstration, requiert une interprétation. Nous la donnons dans le paragraphe qui suit.

5. INDUCTANCES MUTUELLES ET DISTRIBUTIONS DE CONTACT

Nous considérons toujours ici des courbes fermées dans l'espace usuel. Les notions et théorèmes qui suivent se généralisent aux variétés de $\mathbb{R}^n$ [*articles 6,7*].

L'inductance mutuelle de deux courbes fermées $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ est définie comme l'intégrale double :

$$M = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathcal{C}_1 \times \mathcal{C}_2} \frac{d\vec{f}.d\vec{g}}{\|\vec{f}-\vec{g}\|} , \tag{5.1}$$

où $\vec{f}$ et $\vec{g}$ sont les points génériques de $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ respectivement.
Cette inductance M, ou potentiel de Neumann [26] est bien connue en électromagnétisme [23]. Elle représente l'énergie magnétique d'interaction de deux courants unité circulant dans les courbes $\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$. Nous avons également généralisé cette notion à des variétés de plus haute dimension [*article 7*].
Une autre quantité décrivant la relation géométrique entre deux courbes fermées est leur "distribution de contact" C définie comme [*article 5*].

$$C = \int_{\mathcal{C}_1 \times \mathcal{C}_2} d\vec{f}.d\vec{g}\ \delta(\vec{f}-\vec{g}) . \tag{5.2}$$

On remarque que les intégrales curvilignes sont des intégrales à une dimension essentiellement. La distribution δ étant à trois dimensions, il en résulte que C elle-même est une distribution à une dimension.

Les deux quantités M et C sont reliées au nombre d'enlacements de Gauss I (1.4). Ce sont toutes des quantités scalaires et leurs structures contractées diffèrent. Mais on remarque que le potentiel newtonien $\|\vec{f}-\vec{g}\|^{-1}$ qui apparaît dans M, donne naissance au champ newtonien $\nabla\|\vec{f}-\vec{g}\|^{-1}$ dans le nombre d'enlacements I, de même qu'il donne naissance à la distribution $\Delta \frac{1}{\|\vec{f}-\vec{g}\|} = -4\pi\delta(\vec{f}-\vec{g})$ dans la distribution de contact C. En d'autres termes, les quantités I,M et C sont reliées par dérivations successives du potentiel newtonien. On pourrait, en intégrant et en dérivant, construire toute une série de telles quantités géométriques, qui seraient des inductances de plus haut degré ou des distributions de contact de plus en plus locales. Les résultats que nous allons décrire pourraient être entièrement généralisés à cette série complète de potentiels géométriques.

Nous l'avons déjà souligné, la théorie du potentiel newtonien joue un rôle central dans cette étude. Les liens de parenté newtoniens des potentiels I,M et C ont alors des conséquences remarquables.

Considérons en effet le même ensemble de N courbes fermées arbitraires $\mathcal{C}_\alpha, \alpha=1,\dots,N$. Nous introduisons alors le produit cyclique

$$\left[\dots M_{\alpha\alpha+1} \dots I_{\beta\beta+1} \dots C_{\gamma\gamma+1} \dots\right]. \tag{5.3}$$

Les N facteurs, partant du couple d'indices (1,2) pour aboutir au couple (N,1), sont constitués par les quantités M,I ou C, choisies librement. Il existe encore dans cette expression la structure de trace ou de chaîne fermée sur les courbes, puisque les indices α courent de 1 à N+1≡1 (Fig.13). Considérons alors l'intégrale cinématique de ce produit (5.3) sur le groupe G (4.3) des déplacements relatifs de N courbes :

$$\int_G \left[\dots M_{\alpha\alpha+1} \dots I_{\beta\beta+1} \dots C_{\gamma\gamma+1} \dots\right] dg \,. \tag{5.4}$$

Nous avons démontré [*articles 5 et 7*] que cette nouvelle intégrale cinématique peut être entièrement calculée à partir des mêmes fonctions caractéristiques $\mathcal{A}_\alpha$ et $\mathcal{B}_\alpha$. Plus précisément nous construisons un nouveau produit de fonctions associées

$$\mathcal{P} = \dots \frac{1}{p}(\mathcal{A}_\alpha + \varepsilon \mathcal{B}_\alpha)\dots(\varepsilon \mathcal{A}_\beta + \mathcal{B}_\beta)\dots p(\mathcal{A}_\gamma + \varepsilon \mathcal{B}_\gamma)\dots \tag{5.5}$$

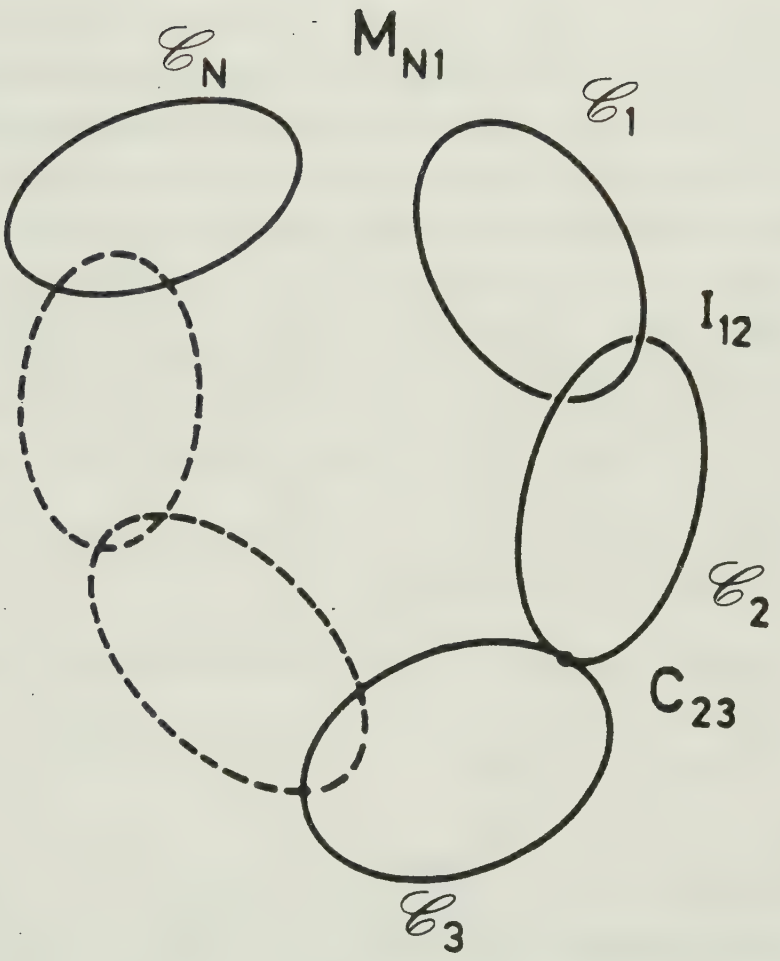


Fig.13 - N courbes en interaction. $\mathscr{C}_1$ et $\mathscr{C}_2$ s'enlacent, $\mathscr{C}_2$ et $\mathscr{C}_3$ sont en contact, ..., $\mathscr{C}_N$ et $\mathscr{C}_1$ sont en inductance mutuelle.

par la règle de correspondance suivante :

$$M_{\alpha\alpha+1} \qquad p^{-1}\left(A_\alpha + \varepsilon B_\alpha\right) \tag{5.6}$$

$$I_{\beta\beta+1} \longrightarrow \varepsilon A_\beta + B_\beta \tag{5.7}$$

$$C_{\gamma\gamma+1} \longrightarrow p\left(A_\gamma + \varepsilon B_\gamma\right). \tag{5.8}$$

Toutes les fonctions $A[p]$, $B[p]$, sont ici prises dans l'espace de Fourier. On remarque que le facteur (5.6) associé à une inductance M est obtenu en multipliant par $p^{-1}\varepsilon$ le facteur (5.7) associé à un nombre d'enlacements I, tandis que l'associé de C comporte un facteur $p\varepsilon$. Cela ne surprendra pas le lecteur s'il remarque que les inductances mutuelles sont à longue portée (facteur p^{-1}) tandis que les contacts sont des quantités locales (facteur p). La présence du facteur ε, quant à elle, est reliée à l'orientation de l'espace. Le nombre d'enlacements I est un pseudo-scalaire qui dépend de l'orientation de l'espace, tandis que l'inductance M et le contact C sont des scalaires vrais.
Le produit $\mathcal{P}$ (5.5) est lui-même calculé avec la règle $\varepsilon^2=1$, d'où

$$\mathcal{P} = \mathcal{P}_{pair} + \varepsilon\, \mathcal{P}_{impair}. \tag{5.9}$$

Dans ce cas, l'intégrale cinématique (5.4) est donnée par la formule très simple

$$\int_G \left[\cdots M_{\alpha\alpha+1} \cdots I_{\beta\beta+1} \cdots C_{\gamma\gamma+1} \cdots\right] dg$$
$$= \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty dp\, p^2\, \mathcal{P}_{pair}[p]. \tag{5.10}$$

Ce théorème généralise donc aux inductances et contacts la propriété de factorisation (4.6)(4.8) des nombres d'enlacements. Tout comme nous avions déduit du théorème (4.6) le corollaire non trivial d'invariance de l'intégrale d'enlacement par permutation des courbes, nous pouvons montrer à partir du résultat (5.10) quelques propriétés surprenantes de notre nouvelle intégrale cinématique. D'après la structure du produit $\mathcal{P}$ (5.5), nous remarquons qu'en définitive les seules observables qui importent sont les nombres n_M, n_C, n_I de facteurs M,C et I, avec $n_M+n_C+n_I=N$. On peut écrire en effet d'après la règle (5.6)-(5.8), le produit $\mathcal{P}$ (5.5) comme

$$\mathcal{P} = \varepsilon^{n_M+n_C}\, p^{n_C-n_M} \prod_{\alpha=1}^{N} \left(\varepsilon A_\alpha + B_\alpha\right). \tag{5.11}$$

On voit donc que le choix des courbes qui sont en induction mutuelle, en enlacement ou en contact n'a pas d'importance. L'intégrale cinématique est complètement *invariante* par permutation des courbes, à nombres de potentiels n_M, n_I, n_C fixés. D'après la formule (5.11), nous pouvons remarquer aussi qu'une inductance mutuelle et une distribution de contact s'annihilent entre elles et sont équivalentes à deux facteurs d'enlacement suivant la règle

$$M...C... \leftrightarrow .I...I... \quad . \tag{5.12}$$

Nous pouvons conclure en remarquant que la partie impaire $\mathcal{Y}$, obtenue dans la formule (4.7) correspondant à des seuls enlacements, trouve ici son interprétation. En effet, remplacer un nombre d'enlacements I par une inductance M ou un contact C change la parité en ε, et ajoute un facteur p^{-1} ou p. Nous avons par exemple :

$$\int_G [I_{12} \cdots I_{N-1\,N} M_{N1}]\, dg = \pi^{-2} \int_0^\infty dp\, p\, \mathcal{Y}[p]$$

$$\int_G [I_{12} \cdots I_{N-1\,N} C_{N1}]\, dg = \pi^{-2} \int_0^\infty dp\, p^3\, \mathcal{Y}[p] ,$$

où $\mathcal{Y}$ est défini par les éq. (4.6)(4.7).

Convergence

La convergence de l'intégrale simple en p (5.10) doit être vérifiée. Cette étude est faite dans les articles 5 et 7. Signalons simplement que l'intégrale cinématique d'enlacement (4.2) est par définition toujours convergente. Par contre les inductances peuvent apporter des divergences infrarouges en $p \to 0$, tandis que les distributions de contacts peuvent introduire des divergences ultraviolettes pour $p \to \infty$.

6. DEVELOPPEMENTS ET APPLICATIONS PHYSIQUES

Revenons à la structure mathématique des résultats obtenus et essayons d'indiquer des voies possibles pour généraliser ceux-ci.

Prenant l'exemple de deux courbes ou variétés, nous remarquons que le théorème sur l'intégrale d'enlacement de ces deux variétés s'écrit formellement :

$$\int I_{12}^2 = \int \mathcal{A}_1 \mathcal{A}_2 \, d\rho + \int \mathcal{B}_1 \mathcal{B}_2 \, d\rho \, . \qquad (6.1)$$

Il faut donc connaître, pour chaque variété, une suite continue de caractéristiques géométriques, à savoir l'ensemble de valeurs $\mathcal{A}(\rho)$ et $\mathcal{B}(\rho)$ pour ρ réel positif. D'autres théorèmes de géométrie intégrale sont connus, où une certaine quantité géométrique invariante peut être exprimée comme somme de produits d'invariants. Il existe par exemple une formule cinématique due à Chern [27]:

$$\int_G \mu_{2i}(\mathcal{C}_1 \cap \mathcal{C}_2) \, dg = \sum_{p+q=i} C_p \, \mu_{2p}(\mathcal{C}_1) \, \mu_{2q}(\mathcal{C}_2) \, . \qquad (6.2)$$

$\mathcal{C}_1$ et $\mathcal{C}_2$ sont deux variétés.
Les $\mu_{2i}, \mu_{2p}, \mu_{2q}$ sont des fonctions symétriques élémentaires de courbure, de degrés 2i,2p,2q. Les C_p sont des coefficients numériques universels.
La formule (6.2) relie donc la courbure de l'intersection $\mathcal{C}_1 \cap \mathcal{C}_2$, moyennée sur le groupe des déplacements relatifs G des deux variétés $_1$ et $_2$, aux courbures propres des deux variétés. Sa structure est tout à fait semblable à celle de l'équation (6.1). Cependant, la factorisation (6.2) s'effectue sur un nombre discret de quantités μ_{2p}, alors que la factorisation de l'intégrale d'enlacement $\int I^2$ requiert un double continuum de nombres $\mathcal{A}(\rho)$, $\mathcal{B}(\rho)$. En cela, le théorème de Pohl et les généralisations que nous avons décrites, sont singuliers. Il semblerait que ce soit le premier exemple rencontré en mathématiques, de factorisation sur un continuum [28]. Des mathématiciens [28] s'interrogent sur la possibilité de trouver une forme factorisée de l'intégrale $\int I^2$ en terme d'un nombre discret seulement d'invariants globaux associés à chaque courbe. Il ne semble pas qu'en réalité cela soit possible.

Une autre direction de recherche consisterait à étudier les moments d'ordre plus élevé dans les nombres d'enlacements. Par exemple, pour deux courbes, ce seraient les intégrales cinématiques

$$\int_G [I_{12}]^n \, dg \, , \qquad (6.3)$$

où n est entier positif. Pour plus de deux courbes, on pourrait considérer de même des intégrales multiples

$$\int_G \prod_{1 \le i \le j \le N} [I_{ij}]^{n_{ij}} \, dg \, , \qquad (6.4)$$

où l'exposant n_{ij} serait un nombre entier positif ou nul. Si l'on se représente formellement les N courbes comme des points i,j et leurs nombres d'enlacements

I_{ij} comme des facteurs de Mayer $f_{ij}=(1-e^{-v_{ij}})$ [22], on remarque alors que les intégrales (6.4) ont la même structure que les intégrales de "cluster" ou d'amas du développement de Mayer en mécanique statistique. Comme nous allons le voir plus loin, ces intégrales pourraient précisément jouer un rôle important dans la mécanique statistique des anneaux polymères.

On pourrait donc chercher à factoriser les moments (6.3) ou (6.4) sur des fonctions caractéristiques analogues aux fonctions $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ rencontrées précédemment. A l'heure actuelle, cela n'a pas été fait et cela ne semble pas facile pour des courbes arbitraires.

Applications physiques, anneaux browniens

Nous avons déjà montré comment l'intégrale $\mathcal{J} = \int I^2 dg$ donne exactement le volume exclu topologique dans certains cas. Cela est vrai pour des courbes planes, rigides et convexes. Nous avons également calculé le second coefficient du viriel topologique d'un gaz d'hypersphères à l'aide de l'intégrale $\mathcal{J}$.

Dans le cas qui nous intéresse d'anneaux polymères browniens sans enlacements (à trois dimensions), nous avons déjà dit que l'intégrale $\mathcal{J}$ ne peut fournir qu'une approximation du volume exclu topologique. Considérons cette intégrale $\mathcal{J}$ pour des anneaux browniens, et son expression (2.8) factorisée sur les fonctions $\mathcal{A}$:

$$\langle \mathcal{J} \rangle = \frac{1}{8\pi} \int_0^\infty \langle \mathcal{A}(\rho) \rangle^2_{\text{Brownien}} \, d\rho \, . \qquad (6.5)$$

D'après les propriétés générales de la fonction $\mathcal{A}$, celle-ci a pour valeur à l'origine

$$\mathcal{A}(0) = 2L \, ,$$

où L est la longueur de la courbe fermée. Nous en déduisons que pour un anneau brownien

$$\langle \mathcal{A}(0) \rangle_{\text{Brownien}} = 2 \, L_{\text{Brownien}} = \infty \, , \qquad (6.6)$$

car la longueur d'un anneau exactement brownien est infinie. En effet, si S est l'aire brownienne d'un anneau [voir partie I], la longueur régularisée

par une coupure s_o sur les aires s'écrit :

$$L = S/s_o^{1/2} \quad . \tag{6.7}$$

($s_o^{1/2}$ est la longueur du "maillon élémentaire").

On voit qu'elle tend vers l'infini à S fixé et $s_o \to 0$. Nous en déduisons donc que pour un anneau strictement brownien, la fonction $\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{Brownien}}$ est *infinie*. L'intégrale $\langle \mathcal{J} \rangle$ l'est donc elle-même. Cela correspond à la possibilité pour des courbes browniennes de développer une infinité d'enlacements à toutes les échelles. Il faut donc là encore, comme pour la théorie des polymères en interaction, introduire une aire microscopique s_o qui fournit une échelle de coupure ultraviolette. Ce problème a été considéré récemment par J. des Cloizeaux [15], qui a étudié des anneaux gaussiens avec longueur de persistance correspondant à une longueur de coupure $s_o^{1/2}$. Dans ce cas la fonction $\mathcal{A}_{\text{Brownien}}$ s'écrit dans la limite de grands anneaux [15] :

$$\langle A(\rho) \rangle_{\text{Brownien}} = S/s_o^{1/2}\, \varphi\left(\rho/s_o^{1/2}\right) , \tag{6.8}$$

car $\mathcal{A}$ est proportionnelle à la taille S des anneaux, et homogène à une longueur. L'équation (6.8) s'accorde avec les résultats (6.6) et (6.7). On en déduit l'expression de l'intégrale cinématique $\langle \mathcal{J} \rangle$ (6.5)

$$\langle \mathcal{J} \rangle = \kappa\, S^2 s_o^{-1/2} , \tag{6.9}$$

où κ est un nombre pur. Imaginons alors un instant que cette intégrale représente le volume exclu topologique entre deux anneaux browniens. Comparons ce volume $\langle \mathcal{J} \rangle$ avec le volume exclu créé par les interactions répulsives à deux points dans les chaînes polymères [voir la partie I]. L'action locale s'écrit dans ce cas $\mathcal{A}_I = \frac{g_o}{4!} \int_o^S ds_2 \int_o^S ds_1\, \delta(\vec{r}_1(s_1) - \vec{r}_2(s_2))$ [partie I eq.(2.9)] . Le développement du volume exclu $\mathcal{A}$ au premier ordre en g_o s'écrit [partie I éq. (2.23)(2.24)]

$$\mathcal{A} = \frac{1}{12}\, g_o\, S^2 + \cdots \quad . \tag{6.10}$$

La dépendance analytique en S est donc la même pour les volumes $\langle \mathcal{J} \rangle$ (6.9) et $\mathcal{A}$ (6.10). C'est ainsi que J. des Cloizeaux a été amené à formuler la conjecture que les effets de contraintes topologiques seraient équivalents à des effets de volume exclu critique ordinaires [15]. Dans ce cas les indices

critiques d'anneaux browniens avec contraintes topologiques seraient les mêmes que les indices critiques de longues chaînes polymères en bon solvant. Cependant, il faut bien remarquer que la quantité $< \mathcal{G} >$ n'est qu'une approximation du volume exclu topologique. Par ailleurs, l'expression (6.10) du volume exclu d'interaction $\mathbb{A}$ est purement formelle. On sait que la série de perturbation en g_o comporte des divergences infrarouges. Le résultat est que le second coefficient $\mathbb{A}$ du viriel est renormalisé en

$$\mathbb{A} = \mathcal{X}_o(g_o S^{1/2}) S^{3/2} \quad ,$$

où $\mathcal{X}_o$ est une certaine fonction de renormalisation [29]. Ce résultat diffère naturellement de (6.10). Récemment, Brereton et Shah [7] et Elderfield [7] ont considéré le problème de deux anneaux polymères avec contraintes topologiques. Leur nombre d'enlacements de Gauss I est fixé à une valeur constante m (voir la fonction de partition (1.3)). L'un des anneaux remplit le volume avec une densité finie. Leurs résultats, et en particulier ceux d'Elderfield, montreraient qu'à bas nombre d'enlacements m, la contrainte topologique est sans importance et que les indices critiques, Gaussien ou de volume exclu, ne sont pas modifiés. Cette conclusion s'applique seulement à un anneau en présence d'un anneau de densité macroscopique. Elle ne ressemble cependant pas à la conjecture citée qui annonce que la contrainte m=0 de deux anneaux (de densité nulle) modifie les indices critiques gaussiens en indices de volume exclu. Il faudrait donc entreprendre des études plus systématiques des effets d'enlacements pour pouvoir conclure quant à la validité de la conjecture citée.

Dans ce but, un modèle d'anneaux polymères avec contraintes topologiques paraît intéressant. Il consisterait à considérer une action topologique

$$\mathcal{A}_{top.}\{r\} = g \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \leq j}}^{\mu} I_{ij}^2 \quad , \tag{6.11}$$

constituée par la somme des carrés des nombres d'enlacements de Gauss I_{ij} des paires d'anneaux (i,j) et par les carrés des "nombres" d'auto-enlacement de Gauss I_{ii}. Dans ce cas, la fonction de partition de l'ensemble d'anneaux browniens est définie par

$$\mathcal{Z} = \int d\{r\} \exp\left(-\mathcal{A}_o\{r\} - \mathcal{A}_{top.}\{r\}\right), \tag{6.12}$$

où $\mathcal{A}_o$ est l'action de chaînes libres browniennes (la mesure fonctionnelle $d^*\{r\}$ porte sur les chemins fermés). On pourrait également remplacer $\mathcal{A}_o$ par l'action

complète $\mathcal{A}$ de chaînes en interaction pour décrire conjointement les interactions et les contraintes topologiques [7].

La fonction de partition (6.12) diffère de la fonction de partition (1.3). Dans cette dernière, l'intégrale fonctionnelle portait sur l'espace restreint des chemins satisfaisant la contrainte topologique. Dans le modèle (6.12), au contraire, l'intégrale porte sur l'ensemble des chemins fermés, avec un poids de Gibbs $\exp(-\mathcal{A}_{Top})$. Dans ce modèle, c'est la limite $g \to \infty$ de la constante de couplage qui éliminera les configurations enlacées au sens de Gauss. Evidemment, ce modèle ne reproduit pas exactement les contraintes topologiques puisque l'on utilise uniquement l'invariant de Gauss (voir la section II.1). En outre, les nombres d'auto-enlacements de Gauss I_{ii} (ou I_{self}) ne sont pas de véritables invariants topologiques. Ces critiques s'appliquent naturellement aussi au modèle à nombres d'enlacements fixés, donné par la fonction de partition (1.3). Le modèle (1.3) a été considéré par S.F. Edwards [6] et par M.G. Brereton et S. Shah [7] et D.J. Elderfield [7]. Le modèle de Gibbs (6.11)(6.12) est un peu plus simple et pourrait permettre des calculs analytiques systématiques. En particulier, le développement de l'exponentielle de Gibbs $\exp\left(-g \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\leq j}}^{\mu} I_{ij}^2\right)$ en puissances de g engendre précisément les intégrales cinématiques (6.4) :

$$< \int_G \prod_{i,j} [I_{ij}]^{2n_{ij}} dg > \qquad (6.13)$$

moyennées sur les configurations browniennes. On remarque que le premier ordre en g de la fonction de partition Z (6.12) est donné exactement par les intégrales cinématiques de Pohl $<\int I_{ij}^2 \, dg>$ que nous savons calculer. On voit donc qu'une théorie des contraintes topologiques pour les anneaux polymères pourrait être systématiquement développée. Il s'agit de mettre sur pied un formalisme de perturbation en puissances de g, et de calculer (diagrammatiquement probablement) les différents moments intégraux $<\int_G \prod_{i,j} [I_{ij}]^{2n_{ij}} dg>$ des nombres d'enlacements. Remarquons que les théorèmes que nous avons décrits plus haut permettent la factorisation des premiers moments $\mathcal{J}_{ij} = <\int_G I_{ij}^2 \, dg>$. Les intégrales cinématiques cycliques à $\mu > 2$ courbes fermées, que nous avons considérées auparavant s'écrivent :

$$\mathcal{J} = < \int \prod_{i,j=1}^{\mu} [I_{ij}]^{n_{ij}} dg >$$

avec $n_{ij}=0$ pour $|i-j| > 1$ ou $i=j$, et $n_{ii+1}=1$.

Ces intégrales cycliques ne sont donc pas exactement de la forme (6.13) puisqu'elles ne contiennent pas (pour $\mathcal{M} > 2$) les carrés I_{ij}^2 nécessaires.

On pourrait donc chercher des théorèmes de factorisation intégrale permettant le calcul général des termes de cluster (6.13) pour des courbes fermées arbitraires. Mais il n'est pas certain que cela soit très aisé.

En revanche, si l'on s'intéresse aux seuls anneaux polymères il doit être possible, au moins formellement, de calculer les moments (6.13) en moyennant directement sur les configurations browniennes des anneaux. Cette voie semble prometteuse en principe mais les calculs n'y sont pas très simples. Nous espérons y revenir dans un travail à venir, qui développera d'un point de vue physique les résultats mathématiques que nous avons décrits dans la seconde partie de cette thèse.

Des applications de ces résultats pourraient être possibles aussi dans d'autres domaines. On peut ainsi l'espérer pour la biologie moléculaire. Certaines études de topologie ont été très utiles pour étudier la structure et la réplication de l'ADN [2]. La quantité mesurable expérimentalement, le nombre d'auto-enlacement I_{self} (aussi appelé "writhing number" [2] ou nombre d' "entortillement"), décrivait le phénomène de "supercoiling" de l'ADN, où la double hélice de celui-ci s'enroule elle-même en une grande hélice. Cette dernière hélice est précisément caractérisée par le nombre réel I_{self}. Il existe tout un champ d'étude de la réplication de l'ADN, de l'enroulement et du désenroulement de ses deux brins, de la formation d'ADN circulaire. On peut espérer, à la suite du mathématicien W.F. Pohl [2], que les résultats acquis en topologie pourront y être utilisés, ou d'autres résultats similaires à découvrir.

Pour en revenir à la physique, remarquons que nous avons été amenés à introduire, outre les nombres d'enlacements, les inductances mutuelles et les contacts. Nous avons souligné le lien de cette étude avec l'électromagnétisme classique, et nos résultats pourraient s'y appliquer, en particulier lorsqu'il s'agira de moyenner sur les déplacements de courants. Remarquons enfin que notre étude est en relation avec l'hydrodynamique des vortex [30]. L'énergie d'un système de vortex est en effet donnée exactement par une inductance mutuelle [30], et il s'agit d'étudier la statistique d'un système de vortex mobiles. Il serait donc intéressant d'aborder ces questions et d'essayer d'y appliquer nos résultats ou bien des méthodes similaires à celles que nous avons décrites dans cette thèse.

REFERENCES

1. Voir par exemple : "Non Perturbative Aspects in Quantum Field Theory" Phys.Rep. 49 (1972) 2, édité par E.Brézin et J.L.Gervais.

2. W.R.Bauer, F.H.Crick, J.H.White, "Supercoiled DNA", Scient.Am. 243 (1980) 118
W.F.Pohl, The Mathematical Intelligencer, 3 (1980) 20.

3. M.Delbrück, dans "Mathematical Problems in the Biological Sciences", éd. R.E. Bellman, Proc.Symp.Appl.Math. vol. 4 (1962) 55.

4. A.V.Vologodsky, A.V.Lukashin et F.Kamenetsky, Sov.Phys. JETP 40 (1975) 932.

5. J.des Cloizeaux, M.L. Mehta, J.Physique 40 (1979) 665.

6. S.F.Edwards, Proc.Phys.Soc. 91 (1967) 513 ; J.Phys.A. Gen.Phys. 1 (1968) 15.

7. M.G.Brereton, S.Shah, J.Phys.A. Math.Gen. 13 (1980) 2751 ; J.Phys.A Math.Gen. 14 (1981) L.51.
D.J.Elderfield, J.Phys.A. Math.Gen. 15 (1982) 1369.

8. Voir par exemple D.Rolfsen, "Knots and Links" Publish or Perish Inc. (1976).

9. J.W.Alexander, Trans.Amer.Math.Soc. 30 (1928) 275.
J.W.Alexander, G.B.Briggs, Ann.Math.(2) 28 (1927) 562.

10. J.H.Conway, "Comp.Prob.in Abstract Algebra", Pergamon Press, New-York, (1970)329.

11. L.H.Kauffman, Topology 20 (1981) 101.
R.Ball, M.L.Mehta, J.Physique 42 (1981) 1193.

12. K.F.Gauss, Oeuvres Complètes, vol.5, Königliche Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1867, p.605.

13. J.C.Maxwell, "A Treatise on Electricity and Magnetism" 3rd Edition, vol.2, Clarendon Press (1891) ; réimprimé par Dover Pub., New-York (1954) p.43.

14. J.H.White, Amer.J.of Math. 91 (1969) 693.
W.F.Pohl, J.Math.Mech. 17 (1968) 975.
T.Banchoff, Indiana Univ. Math.J. 25 (1976) 1171.

15. J.des Cloizeaux, J.Physique Lett. 42 (1981) 433.

16. W.F.Pohl, International Symposium in honour of N.H.Kuiper, Utrecht 1980, Lecture Notes in Mathematics, Springer Verlag.

17. J.des Cloizeaux, R.Ball, Commun.Math. Phys. 80 (1981) 543.

18. B.Duplantier, Commun.Math.Phys. 82 (1981) 41.

19. B.Duplantier, C.R.Acad.Sc.Paris, Série Mathématiques, t.293 (1981) 693.

20. B.Duplantier, Commun.Math. Phys. 85 (1982) 221.

21. L.A.Santaló, Integral Geometry and Geometric Probability, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1976).

22. Voir par exemple K.Huang, "Statistical Mechanics", Wiley, New-York (1963).

23. Voir par exemple, A.Sommerfeld, "Electrodynamics", Academic Press, New-York, 1952 p.105.

24. P.Alexandroff et H.Hopf, Topologie I, Berlin, Springer (1935).

25. H.Weyl, "The Classical Groups", Princeton Univ.Press, Princeton, New Jersey, 1946, Théorème 2.9A p.53.

26. F.Neumann, Abhandl.Preuss.Akad. 1845, repris dans Ostwald's Klassiker, N°10.

27. S.S.Chern, "On the kinematic formula in integral geometry", Journal of Mathematics and Mechanics vol.16, 1 (1966) 101.

28. R.Langevin, discussion privée.

29. J.des Cloizeaux, J.de Physique 42 (1981) 635.

30. T.Regge, M.Rasetti, "Vortices and Current Algebra", Academia Naz.dei Lincei (1976) Rome.

ARTICLE 5

LINKING NUMBERS, CONTACTS, AND MUTUAL INDUCTANCES OF A RANDOM SET OF CLOSED CURVES

Commun. Math. Phys. 82, 41–68 (1981)

Communications in Mathematical Physics
© Springer-Verlag 1981

Linking Numbers, Contacts, and Mutual Inductances of a Random Set of Closed Curves

B. Duplantier

Service de Physique Théorique, CEN-Saclay, Boite Postale No. 2, F-91190 Gif-sur-Yvette, France

Abstract. We establish here a new, general result of integral geometry, concerning closed rigid curves of arbitrary shapes in E^3 and their linking numbers I. It generalizes by a different method, the interesting integral property of I^2 found recently by Pohl and extended by des Cloizeaux and Ball, for two curves. We consider n closed curves linked successively to each other and forming a ring. The cyclic product of their linking numbers is integrated over the group of rigid motions of the curves. This integral is shown to factorize over a special algebra of characteristic functions. Each curve possesses two such intrinsic functions. The same algebra is shown to describe a larger class of integral geometry properties: a new theorem is established for a family of displacement integrals involving linking numbers, contact angles, and mutual inductances of the set of n curves.

1. Introduction

Topology of knotting and linking of closed curves in three-dimensional space involves very interesting mathematical problems. Two configurations of a set of closed curves are said to be topologically equivalent if one can transform continuously one into the other without forming any double point, (or opening one curve). The main problem is therefore to differentiate the irreducible configuration classes. This subject is also important in polymer theory. Polymer chains forming rings can indeed be considered ideally as closed solid curves. They are free to change their shape but not to open. Thus a given set of polymer rings may not develop new linkings by a simple continuous change of configuration. The statistical mechanics of a set of rings is then defined in a phase space restricted by topological constraints. Any progress in mathematical description of the linking of closed curves could be very useful.

Several topological invariants have been proposed for distinguishing whether or not two curves are linked together. In general these invariants do not yield a complete topological description. Two configurations with different values of

0010-3616/81/0082/0041/$05.60

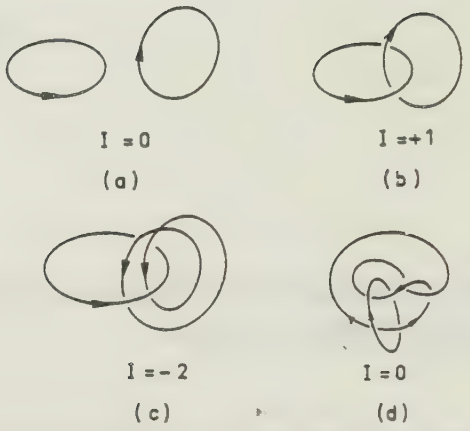


Fig. 1a–d. Algebraic linking numbers I of closed curves

invariant are necessarily irreducible one to another, but the converse is not necessarily true. In this article we shall consider a very simple invariant due to Gauss [1].

The Gauss linking number I_{12} of two closed curves γ_1, γ_2 is defined by the double curvilinear integral[1] [1]

$$I_{12} = -\oint_{\gamma_1}\oint_{\gamma_2}\left(\nabla_1 \frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}, d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2\right), \tag{1.1}$$

where $\mathbf{r}_1$ and $\mathbf{r}_2$ denote the positions of two generic points on γ_1 and γ_2 respectively.

This invariant is integer-valued and measures loosely the number of times one such curve winds around the other. More precisely it counts the algebraic number of times one such curve, closed and *oriented*, crosses the *oriented* surface, the boundary of which is formed by the other oriented curve (Fig. 1). The sign of integral (1.1) depends on the orientations of these curves. Moreover the quantity I_{12} is symmetric under exchange of 1 and 2

$$I_{12} = I_{21}. \tag{1.2}$$

Of course, there are topologically linked configurations with $I=0$ (Fig. 1d).

It is worth noting that the Gauss invariant is in fact intimately related to potential theory [2]: the Newtonian potential $\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}$ [which satisfies $\Delta\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} = -4\pi\delta(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)$] appears in (1.1). The importance of potential theory in this study of integral geometry will appear clearly later on.

Concerning Gauss' linking number I, a quite interesting integral property of the square of I has been very recently found by Pohl [3]. He considered the

1 Throughout this article, we use the notation $(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = (\mathbf{a} \wedge \mathbf{b})\cdot\mathbf{c}$

integral of I^2 on the group of relative translations and rotations of the two rigid curves γ_1 and γ_2 (i.e. the "kinematic" integral over the group of Euclidean motions)

$$\mathcal{I} = \int d^3\varrho \frac{d\mathcal{O}}{8\pi^2} I_{12}^2, \tag{1.3}$$

ϱ and $\mathcal{O}$ denote respectively the relative position and orientation of γ_1 and γ_2. He has shown that $\mathcal{I}$ can be written

$$\mathcal{I} = 2\pi \int_0^\infty dr \mathcal{A}_1(r)\mathcal{A}_2(r). \tag{1.4}$$

r is a variable with the dimension of a length, and $\mathcal{A}_1$, $\mathcal{A}_2$ are two characteristic functions associated with curves γ_1 and γ_2 respectively.

The result (1.4) was proved by Pohl for two plane and convex curves, Des Cloizeaux and Ball [4] recently obtained Pohl's formula (1.4), plus a second term. The latter involves a second characteristic function $\mathcal{B}$, which exists for twisted curves.

The aim of this article is to give a new general theorem on the random linking of a set of n curves, of which Pohl's result is a particular case. We consider n closed curves, arranged as successive links of a ring. We take the product of the successive linking numbers of these n curves, and calculate its integral over the group of rigid motions of the curves in E^3. We obtain the "factorization" of the integral in terms of characteristic functions $\mathcal{A}, \mathcal{B}$ by using special algebraic rules. Our method is essentially tensorial and uses potential theory. Associated functions $\mathcal{A}, \mathcal{B}$ are here easily obtained from Gauss' theorem.

Further generalizations of Pohl's result are given. Beside the linking numbers, we consider the contacts of the closed curves. They are defined by a certain localized distribution which forces the curves to touch each other. We introduce also the Neumann potentials of the curves [5]. They represent the magnetic interaction energy due to the mutual inductions of the curves [5]. We show that any cyclic product of Gauss invariants, contacts, and mutual inductances can be integrated over random rigid motions of the curves. A general theorem gives this family of kinematic integrals for a set of n arbitrary curves. These integrals can be factorized entirely in terms of the same characteristic functions $\mathcal{A}$ and $\mathcal{B}$, by using special algebraic rules. The real reason for the existence of such results can be understood from the formalism we use here. It will appear in particular that these studies are related to topology, and more essentially to potential theory.

In Sect. 2, a general tensorial description of the linking of n mobile curves is introduced. The characteristic functions $\mathcal{A}, \mathcal{B}$ are defined in Sect. 3. In Sect. 4, Pohl's formula of [3, 4] for two curves is obtained from our method. Section 5 gives the general factorization theorem for n closed curves. Section 6 extends it to mutual inductions and contacts. In Sect. 7, the set of explicit formulae for mutual induction, contacts, and linking of two curves is given.

2. Linking of n Mobile Closed Curves

Consider n arbitrary closed curves γ_j, labelled by an index $j, j = 1, \ldots, n$. Each curve is oriented. On each curve γ_j are defined two generic points A_j, A'_j. Their position

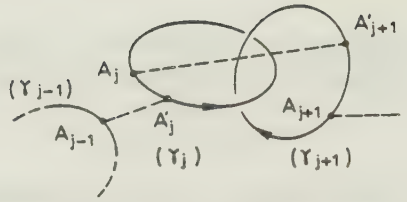


Fig. 2. Generic points along curves γ_j and γ_{j+1} and their association

vectors in three-dimensional space are denoted by $\mathbf{r}_{A_j}, \mathbf{r}_{A'_{j+1}}$. The Gauss algebraic linking number of the curves γ_j and γ_{j+1} is defined by the integral:

$$I_{jj+1} = -\frac{1}{4\pi} \oint_{\gamma_j} \oint_{\gamma_{j+1}} \left(\nabla_{A_j} \left(\frac{1}{r_{A_j A'_{j+1}}} \right), d\mathbf{r}_{A_j}, d\mathbf{r}_{A'_{j+1}} \right). \tag{2.1}$$

We have choosen for convenience to associate together the generic points A_j and A'_{j+1} for the calculation of the invariant I_{jj+1} (Fig. 2). $r_{A_j A'_{j+1}}$ is the modulus of the vector defined, by convention, as

$$\mathbf{r}_{A_j A'_{j+1}} = \mathbf{r}_{A_j} - \mathbf{r}_{A'_{j+1}}. \tag{2.2}$$

The gradient is taken with respect to $\mathbf{r}_{A_j}$. The linking number (2.1) depends implicitly on the relative position of the curves γ_j and γ_{j+1}, and on their orientations in space. The relative displacement of the pair of curves (γ_j, γ_{j+1}) is measured by a vector $\boldsymbol{\varrho}_j$, joining the origins of γ_j and γ_{j+1}. There are n such vectors $\boldsymbol{\varrho}_j$, $j = 1, \ldots, n$, related by:

$$\boldsymbol{\varrho}_1 + \ldots + \boldsymbol{\varrho}_n = \mathbf{0}. \tag{2.3}$$

Each curve γ_j is considered here as a rigid body, that is as a solid in three-dimensional space. The set of *Euler angles*, which defines its orientation, is noted $\mathcal{O}_j$. Its total measure is equal to

$$\int d\mathcal{O}_j = 8\pi^2. \tag{2.4}$$

According to these definitions, the linking number (2.1) is in fact a function of $\boldsymbol{\varrho}_j$ and $\mathcal{O}_j, \mathcal{O}_{j+1}$:

$$I_{jj+1} = I_{jj+1}(\boldsymbol{\varrho}_j, \mathcal{O}_j, \mathcal{O}_{j+1}). \tag{2.5}$$

Let us introduce the cyclic product of the successive linking numbers:

$$\prod_{j=1}^{n} I_{jj+1} = I_{12} I_{23} \ldots I_{n1}, \tag{2.6}$$

where, by convention:

$$n+1 \equiv 1. \tag{2.7}$$

The only configurations of the curves which give a non-vanishing value for the product (2.6), are necessarily closed chains. These chains are made of the curves γ_j,

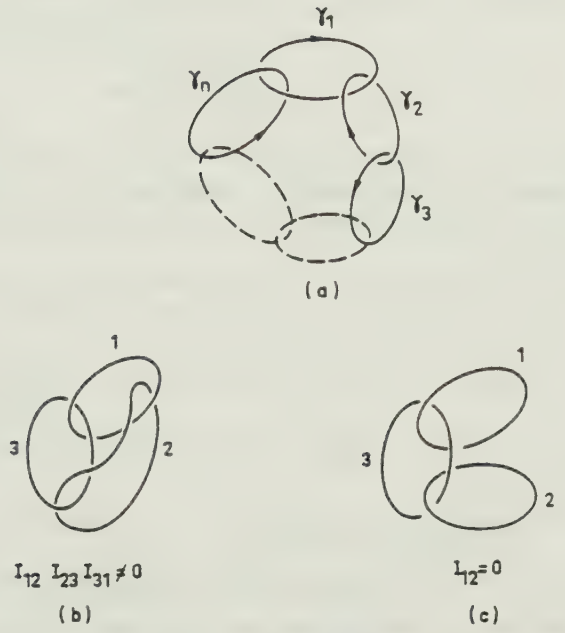


Fig. 3. **a** Ring configuration of n closed curves. **b** A configuration giving a non-zero contribution. **c** An open configuration giving a vanishing contribution

linked up together in the order $j=1$ to n (Fig. 3)[2]. For two curves, the product (2.6) can be written

$$I_{12}I_{21}=(I_{12})^2, \tag{2.8}$$

according to the symmetry property (1.2). For the ordered set of curves γ_j, we consider the kinematic integral $\mathscr{I}$ over all independent relative positions ϱ_j $(j=1,\ldots,n-1)$ and upon the set of orientations $\mathcal{O}_j$ $(j=1,\ldots,n)$:

$$\mathscr{I}(\gamma_1,\ldots,\gamma_n)=\frac{1}{(8\pi^2)^n}\int d^3\varrho_1\ldots d^3\varrho_n d\mathcal{O}_1\ldots d\mathcal{O}_n\delta(\varrho_1+\ldots+\varrho_n)\prod_{j=1}^{n} I_{jj+1}(\varrho_j,\mathcal{O}_j,\mathcal{O}_{j+1}). \tag{2.9}$$

For two curves γ_1,γ_2 this integral reduces itself to the single integral [see (2.8)]:

$$\mathscr{I}(\gamma_1,\gamma_2)=\frac{1}{(8\pi^2)^2}\int d^3\varrho d\mathcal{O}_1 d\mathcal{O}_2 I_{12}^2(\varrho,\mathcal{O}_1,\mathcal{O}_2), \tag{2.10}$$

which is the quantity considered by Pohl [3]. Let us now transform the integral (2.9). It is convenient to introduce the *differential tensor*

$$d\underset{\sim}{\Gamma}_j(\mathbf{r})=-\frac{1}{4\pi}\frac{d\mathbf{r}_{A_j}\otimes d\mathbf{r}_{A'_j}}{|\mathbf{r}|}. \tag{2.11}$$

---

2 Of course, two non-successive curves j and i with $|i-j|\neq 1$, can also be linked, but this linking does not appear in the product (2.6)

The symbol $\otimes$ represents the tensorial product of three-dimensional vectors. In particular

$$d\underset{\sim}{\Gamma}_j(\mathbf{r}_{A_j}-\mathbf{r}_{A'_{j+1}})=-\frac{1}{4\pi}\frac{d\mathbf{r}_{A_j}\otimes d\mathbf{r}_{A'_j}}{|\mathbf{r}_{A_j}-\mathbf{r}_{A'_{j+1}}|}. \tag{2.12}$$

Both infinitesimal vectors are tangent to the curve γ_j. The denominator represents the distance between two points belonging respectively to γ_j and γ_{j+1}. Let us consider the curl of the differential tensor $d\Gamma$. This operator curl acts on *left space indices* and on vector $\mathbf{r}_{A_j}$:

$$\mathrm{curl}_{A_j} d\underset{\sim}{\Gamma}_j(\mathbf{r}_{A_jA'_{j+1}})=-\frac{1}{4\pi}\left(\nabla_{A_j}\frac{1}{|\mathbf{r}_{A_j}-\mathbf{r}_{A'_{j+1}}|}\wedge d\mathbf{r}_{A_j}\right)\otimes d\mathbf{r}_{A'_j}. \tag{2.13}$$

It is convenient at this point to use the following formula of vectorial calculus:

$$\begin{aligned}\prod_{j=1}^{n}(\nabla_j,\mathbf{a}_j,\mathbf{a}'_{j+1})&=\mathrm{tr}\{[(\nabla_n\wedge\mathbf{a}_n)\otimes\mathbf{a}'_n]\dots[(\nabla_2\wedge\mathbf{a}_2)\otimes\mathbf{a}'_2][(\nabla_1\wedge\mathbf{a}_1)\otimes\mathbf{a}'_1]\}\\&=\mathrm{tr}\left\{\prod_{j=n}^{1}[(\nabla_j\wedge\mathbf{a}_j)\otimes\mathbf{a}'_j]\right\},\end{aligned} \tag{2.14}$$

where the ∇_j, $\mathbf{a}_j$, $\mathbf{a}'_j$'s $(j=1,\dots,n)$ represent arbitrary vectors in E^3. One must note the inversion of the order of the indices j in the product of tensors (2.14). The linking numbers (2.1) have the same structure as the factors of the left hand side in (2.14), while a tensorial factor in the right hand side in (2.14) corresponds exactly to the curl (2.13). We can therefore directly write:

$$\prod_{j=1}^{n}I_{jj+1}=\oint_{\gamma_n}\oint_{\gamma_n}\dots\oint_{\gamma_1}\oint_{\gamma_1}\mathrm{tr}\left\{\prod_{j=n}^{1}[\mathrm{curl}_{A_j}d\underset{\sim}{\Gamma}_j(\mathbf{r}_{A_jA'_{j+1}})]\right\}. \tag{2.15}$$

In the right hand side of (2.15), the trace acts on a product of tensors. It is to be noted that in this last formula the successive curves $\gamma_j,\gamma_{j+1}\dots$ have been *disentangled* with respect to the differential vectors $d\mathbf{r}_{A_j}, d\mathbf{r}_{A'_j}$ [see (2.11)]. It remains to disentangle them with respect to the internal relative vectors $\mathbf{r}_{A_j}-\mathbf{r}_{A'_{j+1}}$.

This can be done by performing the integration over the relative translation vectors $\mathbf{\varrho}_j$ joining curves γ_j and γ_{j+1}. Under such a relative translation, $\mathbf{r}_{A_jA'_{j+1}}$ is transformed:

$$\mathbf{r}_{A_jA'_{j+1}}=\mathbf{r}_{A_j}-\mathbf{r}_{A'_{j+1}}\to\mathbf{r}_{A_j}-\mathbf{r}_{A'_{j+1}}+\mathbf{\varrho}_j. \tag{2.16}$$

Therefore the product (2.15) containing these transformed vectors is

$$\prod_{j=1}^{n}I_{jj+1}(\mathbf{\varrho}_j,\mathcal{O}_j,\mathcal{O}_{j+1})=\oint_{\gamma_n}\oint_{\gamma_n}\dots\oint_{\gamma_1}\oint_{\gamma_1}\mathrm{tr}\left\{\prod_{j=n}^{1}[\mathrm{curl}_{A_j}d\underset{\sim}{\Gamma}_j(\mathbf{r}_{A_jA'_{j+1}}+\mathbf{\varrho}_j)]\right\}. \tag{2.17}$$

We then perform a change of variable $\mathbf{\varrho}_j\to\mathbf{r}_j$, by setting, for $j=1,\dots,n$:

$$\mathbf{\varrho}_j=\mathbf{r}_j+\mathbf{r}_{A'_{j+1}}-\mathbf{r}_{A'_j}. \tag{2.18}$$

For $j=n$; $j+1=n+1\equiv 1$. The $\mathbf{r}_j$'s are n new vectors. This change of variable is *local* because it involves the $\mathbf{r}_{A'_j}$'s, and it is meant to operate inside the curvilinear

integrals. The Jacobian of the transformation is equal to 1. By summing up each side of Eq. (2.18), we immediately get

$$\sum_{j=1}^{n} \varrho_j = \sum_{j=1}^{n} \mathbf{r}_j, \tag{2.19}$$

and thus:

$$d^3\varrho_1 \dots d^3\varrho_n \delta(\varrho_1 + \dots + \varrho_n) = d^3r_1 \dots d^3r_n \delta(\mathbf{r}_1 + \dots + \mathbf{r}_n). \tag{2.20}$$

The effect of this local transformation is to disentangle the successive curves γ_j, γ_{j+1} for all $j=1, \dots, n$. Indeed, Eqs. (2.16) and (2.18) result in

$$\mathbf{r}_{A_j} - \mathbf{r}_{A'_{j+1}} + \varrho_j = \mathbf{r}_{A_j} - \mathbf{r}_{A'_j} + \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{A'_j A_j}, \tag{2.21}$$

where by convention:

$$\mathbf{r}_{A'_j A_j} = \mathbf{r}_{A'_j} - \mathbf{r}_{A_j}. \tag{2.22}$$

We note that the last expression in (2.21) is a linear combination of vectors, belonging to curve γ_j only, with an external variable vector $\mathbf{r}_j$.

The tensor $d\underset{\sim}{\Gamma}$ appearing in (2.17) is therefore equal to

$$d\underset{\sim}{\Gamma}_j(\mathbf{r}_{A_j A'_{j+1}} + \varrho_j) = d\underset{\sim}{\Gamma}_j(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{A'_j A_j}). \tag{2.23}$$

This tensor can be now associated with curve γ_j only. Furthermore it depends on the external vector $\mathbf{r}_j$. One has trivially $\dfrac{\partial}{\partial \mathbf{r}_{A_j}} = \dfrac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j}$ and thus

$$\operatorname{curl}_{A_j} d\underset{\sim}{\Gamma}_j(\mathbf{r}_{A_j A'_{j+1}} + \varrho_j) = \operatorname{curl}_{r_j} d\underset{\sim}{\Gamma}_j(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{A'_j A_j}). \tag{2.24}$$

Combining Eqs. (2.9), (2.17), (2.20), and (2.24), we can write the integral $\mathscr{I}$ in the form:

$$\mathscr{I}(\gamma_1, \dots, \gamma_n) = \int d^3r_1 \dots d^3r_n \delta(\mathbf{r}_1 + \dots + \mathbf{r}_n) \cdot \operatorname{tr}\left\{ \prod_{j=n}^{1} \int \frac{d\mathscr{O}_j}{8\pi^2} \operatorname{curl}_{r_j} \left[\oint_{A_j} \oint_{A'_j} d\underset{\sim}{\Gamma}_j(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{A'_j A_j}) \right] \right\}, \tag{2.25}$$

after some permutations of integrations and derivations.

It is now convenient to introduce the characteristic tensor $\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r})$, associated with a given curve γ, which has generic points A, A':

$$\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathscr{O}}{8\pi^2} \oint_A \oint_{A'} d\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{A'A}). \tag{2.26}$$

Owing to (2.11) Γ reads explicitly[3]

$$\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = -\int \frac{d\mathscr{O}}{8\pi^2} \oint_\gamma \oint_\gamma \frac{1}{4\pi} \frac{d\mathbf{r}_A \otimes d\mathbf{r}_{A'}}{|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_{A'} - \mathbf{r}_A)|}. \tag{2.27}$$

---

3 The integrand of (2.27) is defined almost everywhere in r, and its divergence on a domain of measure zero are regularized by rotation. Thus Γ is defined everywhere in r

This tensor is obtained by integration over orientations $\mathcal{O}$ of the curve γ and *depends only on one external vector* $\mathbf{r}$.

Owing to this definition, the integral $\mathcal{I}$ (2.23) takes then the simple form:

$$\mathcal{I}(\gamma_1, \ldots, \gamma_n) = \int d^3 r_1 \ldots d^3 r_n \delta(\mathbf{r}_1 + \ldots + \mathbf{r}_n) \operatorname{tr} \left\{ \prod_{j=n}^{1} [\operatorname{curl}_{r_j} \underset{\sim}{\Gamma}_j(\mathbf{r}_j)] \right\}. \tag{2.28}$$

The presence of a convolution integral and of a tensorial trace originates in the ring structure of the n "linked" curves.

3. The Characteristic Tensor Γ

The aim of this section is to calculate the tensor curl Γ which appears in (2.28). We shall consider for a given curve γ, the characteristic tensor Γ and show that Γ, and thus its curl, can be written as the sum of two terms. The latter involve two characteristic functions of curve γ and are related to different geometrical properties of γ.

Consider Γ given by (2.27). The divergence of this tensor, acting on the left indices and on $\mathbf{r}$, reads:

$$\operatorname{div} \underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = -\int \frac{d\mathcal{O}}{8\pi^2} \oint\oint \frac{1}{4\pi} \left(\nabla_r \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{A'A}|} \cdot d\mathbf{r}_A \right) d\mathbf{r}_{A'}. \tag{3.1}$$

Using $\nabla_r = \nabla_A$, we see that the right hand side involves the circulation of a gradient along closed curve γ, which therefore vanishes:

$$\oint \nabla_A \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{A'A}|} \cdot d\mathbf{r}_A = 0.$$

Thus[4]

$$\operatorname{div} \underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}. \tag{3.2}$$

We then have the following lemma:

Lemma. *Any tensor* $\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r})$ *of rank two, depending on only one vector* $\mathbf{r}$, *and divergence-free, can be written*

$$\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = \operatorname{curl} \operatorname{curl} [\varphi(r)\mathbf{1}] + \operatorname{curl} [\psi(r)\mathbf{1}], \tag{3.3}$$

where φ *and* ψ *are functions of modulus* $r = |\mathbf{r}| \cdot \mathbf{1}$ *is the unit tensor.*

The curl acts as before on the left indices. The derivatives act evidently on $\mathbf{r}$ and the subscript r has been dropped. This lemma is proved in Appendix A. Incidentally, we note that one operator curl acting on a tensor, changes its symmetry properties with respect to the indices. Two curl operators leave them invariant. Thus, because $\varphi\mathbf{1}$ and $\psi\mathbf{1}$ are symmetric, the first term of the right hand side of (3.3) gives the symmetric part of Γ, whereas the second term gives the antisymmetric part. We shall relate below the functions φ, ψ to the invariant

4 The right divergence also vanishes

elements of the tensor Γ. Our interest lies mainly in the expression of curl Γ, which reads

$$\operatorname{curl}\underset{\sim}{\Gamma} = \operatorname{curl}\operatorname{curl}\operatorname{curl}(\varphi\mathbf{1}) + \operatorname{curl}\operatorname{curl}(\psi\mathbf{1}). \tag{3.4}$$

Using the identity

$$\operatorname{curl}\operatorname{curl} = \nabla\operatorname{div} - \nabla^2, \tag{3.5}$$

we get

$$\begin{aligned}\operatorname{curl}\underset{\sim}{\Gamma} &= (\nabla\operatorname{div} - \nabla^2)\operatorname{curl}(\varphi\mathbf{1}) + \operatorname{curl}\operatorname{curl}(\psi\mathbf{1}) \\ &= -\operatorname{curl}(\nabla^2\varphi\mathbf{1}) + \operatorname{curl}\operatorname{curl}(\psi\mathbf{1}),\end{aligned} \tag{3.6}$$

where we have used $\operatorname{div}\operatorname{curl} = 0$. The first term of the right hand side of (3.6) gives the antisymmetric part of curl $\underset{\sim}{\Gamma}$, the second one being symmetric. We note now that for any function $f(r)$:

$$\operatorname{div}(f\mathbf{1}) = \nabla f. \tag{3.7}$$

This, together with (3.5), gives the useful identity

$$\operatorname{curl}\operatorname{curl}(f\mathbf{1}) = (\nabla\otimes\nabla - \mathbf{1}\nabla^2)f. \tag{3.8}$$

On the other hand, one has trivially

$$\operatorname{curl}(f\mathbf{1}) = \nabla f \wedge \mathbf{1}. \tag{3.9}$$

Taking the trace of these identities, we get

$$\begin{aligned}\operatorname{tr}\operatorname{curl}\operatorname{curl}(f\mathbf{1}) &= [\nabla^2 - (\operatorname{tr}\mathbf{1})\nabla^2]f \\ &= -2\nabla^2 f\end{aligned} \tag{3.10}$$

and

$$\operatorname{tr}\operatorname{curl}(f\mathbf{1}) = 0. \tag{3.11a}$$

As the tensor $\operatorname{curl}(f\mathbf{1})$ is antisymmetric this result was expected and we have also, for the same reason:

$$\operatorname{tr}\operatorname{curl}\operatorname{curl}\operatorname{curl}(f\mathbf{1}) = 0. \tag{3.11b}$$

Applying (3.10) and (3.11a, b) to the expressions (3.3) and (3.4) of $\underset{\sim}{\Gamma}$ and curl $\underset{\sim}{\Gamma}$, we immediately get

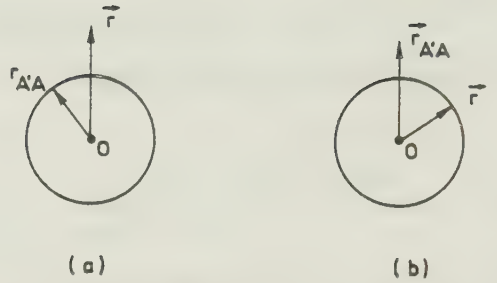
$$\operatorname{tr}\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = -2\nabla^2\varphi(r) \tag{3.12}$$

$$\operatorname{tr}\operatorname{curl}\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = -2\nabla^2\psi(r). \tag{3.13}$$

Thus φ, ψ are given by two Laplace equations, of which the sources are traces of Γ and its curl. Let us summarize these results by giving the useful form of curl $\underset{\sim}{\Gamma}$ [use (3.6), (3.8), (3.9), and (3.12)]:

$$\operatorname{curl}\underset{\sim}{\Gamma} = \tfrac{1}{2}\nabla(\operatorname{tr}\underset{\sim}{\Gamma}) \wedge \mathbf{1} + (\nabla\otimes\nabla - \mathbf{1}\nabla^2)\psi, \tag{3.14}$$

where ψ is given by Eq. (3.13).



(a) (b)

Fig. 4a and b. Source spheres: **a** The extremity of $\mathbf{r}_{A'A}$ describes the whole sphere of radius $r_{A'A}$ when curve γ rotates. The Newtonian field is created at $\mathbf{r}$ and vanishes inside the sphere. **b** The complementary situation: the extremity of $\mathbf{r}$ describes a sphere of radius r and the Newtonian field is created at $\mathbf{r}_{A'A}$

For determining curl Γ, we now calculate the vector $\nabla \operatorname{tr} \underset{\sim}{\Gamma}$ and the invariant $\operatorname{tr} \operatorname{curl} \underset{\sim}{\Gamma}$, which is the source of ψ. For that purpose we come back to the definition (2.27) of $\underset{\sim}{\Gamma}$ and get immediately

$$\nabla \operatorname{tr} \underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = -\int \frac{d\mathcal{O}}{8\pi^2} \oint\oint d\mathbf{r}_A \cdot d\mathbf{r}_{A'} \frac{1}{4\pi} \nabla_r \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{A'A}|} \tag{3.15}$$

$$\operatorname{tr} \operatorname{curl} \underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = -\int \frac{d\mathcal{O}}{8\pi^2} \oint\oint \frac{1}{4\pi} \left(\nabla_r \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{A'A}|}, d\mathbf{r}_A, d\mathbf{r}_{A'} \right), \tag{3.16}$$

where A, A' are two generic points on curve γ.

In the first quantity (3.15) the differential term $d\mathbf{r}_A \cdot d\mathbf{r}_{A'}$ is invariant under the rotations of the curve γ and we can write

$$\nabla \operatorname{tr} \underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \oint\oint d\mathbf{r}_A \cdot d\mathbf{r}_{A'} \left(-\nabla_r \int \frac{d\mathcal{O}}{8\pi^2} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{A'A}|} \right). \tag{3.17}$$

The following vectorial function therefore appears:

$$-\nabla_r \int \frac{d\mathcal{O}}{8\pi^2} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{A'A}|} \,. \tag{3.18}$$

$\dfrac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{A'A}|}$ is the Newtonian potential created at $\mathbf{r}$ by a source located at $\mathbf{r}_{A'A}$ (Fig. 4a). When curve γ rotates in space, vector $\mathbf{r}_{A'A}$, which is attached to γ, takes any orientation in space. With respect to a fixed origin 0 the extremity of vector $\mathbf{r}_{A'A}$ describes a sphere of radius $r_{A'A}$. Therefore (3.18) is a Newtonian field created by a spherical distribution of masses. Applying Gauss' theorem [2], we can write directly

$$\nabla_r \int \frac{d\mathcal{O}}{8\pi^2} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{A'A}|} = \theta(r - r_{A'A}) \nabla \left(\frac{1}{r} \right). \tag{3.19}$$

The θ-distribution accounts for the vanishing of a Newtonian field inside its source sphere. Thus we obtain for vector (3.15) the simple expression:

$$\nabla \operatorname{tr} \underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \nabla \left(\frac{1}{r} \right) \oint\oint d\mathbf{r}_A \cdot d\mathbf{r}_{A'} \theta(r - r_{A'A}). \tag{3.20}$$

Let us now consider the expression (3.16). Permuting the curvilinear integrals and the integral over orientations, we first calculate the infinitesimal quantity

$$\int \frac{d\mathcal{O}}{8\pi^2}\left(\nabla_r \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{A'A}|}, d\mathbf{r}_A, d\mathbf{r}_{A'}\right). \tag{3.21}$$

The determinant is a scalar number depending on the orientation of two independent solid bodies, which are curve γ and vector $\mathbf{r}$. Thus (3.21) is also equal to its own average over orientations of unit vector $\hat{r}=\mathbf{r}/r$, given by:

$$\left(\nabla_A \int \frac{d^2\hat{r}}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{A'A}|}, d\mathbf{r}_A, d\mathbf{r}_{A'}\right), \tag{3.21a}$$

where $\nabla_r = \nabla_A$. Now $\mathbf{r}$ is the source point of the Newtonian field and describes the whole sphere of radius r. Gauss' theorem yields directly

$$\nabla_A \int \frac{d^2\hat{r}}{4\pi} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_{A'A}|} = \theta(r_{A'A}-r)\nabla_A\left(\frac{1}{r_{A'A}}\right). \tag{3.22}$$

We finally obtain a simple expression of trace (3.21):

$$\operatorname{tr}\operatorname{curl}\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\oint\oint\left(\nabla_A \frac{1}{r_{A'A}}, d\mathbf{r}_A, d\mathbf{r}_{A'}\right)\theta(r_{A'A}-r). \tag{3.23}$$

It will be convenient, in order to relate to results of [3, 4], to rewrite Eqs. (3.20) and (3.23) in the form:

$$\begin{aligned} \nabla \operatorname{tr}\underset{\sim}{\Gamma}(r) &= \frac{\mathbf{r}}{r^2}\mathscr{A}(r), \\ \operatorname{tr}\operatorname{curl}\underset{\sim}{\Gamma}(r) &= \frac{1}{r}\mathscr{B}(r). \end{aligned} \tag{3.24}$$

$\mathscr{A}, \mathscr{B}$ are two *characteristic functions* associated with a given curve:

$$\mathscr{A}(r) = \frac{1}{4\pi r}\oint\oint d\mathbf{r}_A \cdot d\mathbf{r}_{A'}\theta(r-r_{AA'}), \tag{3.25}$$

$$\mathscr{B}(r) = -\frac{r}{4\pi}\oint\oint\left(\nabla_A \frac{1}{r_{AA'}}, d\mathbf{r}_A, d\mathbf{r}_{A'}\right)\theta(r_{AA'}-r). \tag{3.26}$$

$\mathscr{A}$ is, up to a normalization factor, the function introduced by Pohl [3] for plane curves. The presence of a second characteristic function, besides $\mathscr{A}$, was obtained in [4], but a different function $\mathscr{B}$ was introduced.

Our aim was to calculate the tensor curl Γ which appears in Eq. (2.28) and is the fundamental object of our linking study. Using its expressions (3.14) and (3.24) we get in terms of $\mathscr{A}, \mathscr{B}$:

$$\operatorname{curl}\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(\mathbf{r}\wedge\mathbf{1})\frac{1}{r^2}\mathscr{A}(r) + (\nabla\otimes\nabla - \mathbf{1}\nabla^2)\psi(r), \tag{3.27}$$

where ψ satisfies the Laplace equation

$$\nabla^2\psi(r) = -\frac{1}{2r}\mathscr{B}(r), \tag{3.28}$$

obtained from (3.13) and (3.24).

4. The Kinematic Linking Integral for Two Curves

We shall evaluate in this section the integral $\mathscr{I}$ for two curves γ_1, γ_2. Their characteristic tensors are respectively Γ_1 and Γ_2 and the associated characteristic functions are $\mathscr{A}_1, \mathscr{B}_1$ and $\mathscr{A}_2, \mathscr{B}_2$. We shall prove the generalization of *Pohl's theorem* [1], given in [2]:

The integral of the squared number I^2 of two curves, over their random rigid motions can be factorized in a single integral

$$\frac{1}{8\pi^2}\int d^3\varrho d\mathcal{O} I^2 = \mathscr{I}(\gamma_1, \gamma_2)$$

$$= 2\pi \int_0^\infty dr[\mathscr{A}_1(r)\mathscr{A}_2(r) + \mathscr{B}_1(r)\mathscr{B}_2(r)].$$

To prove this formula, we have to calculate, owing to (2.28):

$$\mathscr{I}(\gamma_1, \gamma_2) = \int d^3r_1 d^3r_2 \delta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)\,\mathrm{tr}[\mathrm{curl}\underset{\sim}{\Gamma}_2(\mathbf{r}_2)\,\mathrm{curl}\underset{\sim}{\Gamma}_1(\mathbf{r}_1)]$$
$$= \int d^3r\,\mathrm{tr}[\mathrm{curl}\underset{\sim}{\Gamma}_2(r)\,\mathrm{curl}\underset{\sim}{\Gamma}_1(-\mathbf{r})].$$

In trace tr, symmetric and antisymmetric parts of curl Γ_1 and curl Γ_2 decouple completely. According to Eq. (3.27), we thus find:

$$\mathscr{I}(\gamma_1, \gamma_2) = \int d^3r\,\mathrm{tr}[-(\mathbf{r}\wedge\mathbf{1})(\mathbf{r}\wedge\mathbf{1})]\frac{1}{4r^4}\mathscr{A}_1(r)\mathscr{A}_2(r)$$
$$+ \int d^3r\,\mathrm{tr}\{[(\nabla\otimes\nabla - \mathbf{1}\nabla^2)\psi_1(r)][(\nabla\otimes\nabla - \mathbf{1}\nabla^2)\psi_2(r)]\}. \tag{4.1}$$

Using

$$(\mathbf{r}\wedge\mathbf{1})(\mathbf{r}\wedge\mathbf{1}) = \mathbf{r}\wedge(\mathbf{r}\wedge\mathbf{1}) = \mathbf{r}\otimes\mathbf{r} - r^2\mathbf{1},$$

we get

$$\mathrm{tr}[-(\mathbf{r}\wedge\mathbf{1})(\mathbf{r}\wedge\mathbf{1})] = 2r^2.$$

On the other hand, the second term in the right hand side of Eq. (4.1) can be written by expanding the product of tensors and using different notations

$$\int d^3r\{\mathrm{tr}[(\nabla\psi_1(r)\nabla)(\nabla\psi_2(r)\nabla)] + \nabla^2\psi_1(r)\nabla^2\psi_2(r)\}.$$

Integrating by parts the first term gives twice the product of Laplacians

$$\int d^3r 2\nabla^2\psi_1(r)\nabla^2\psi_2(r) = 2\int d^3r\frac{1}{4r^2}\mathscr{B}_1(r)\mathscr{B}_2(r),$$

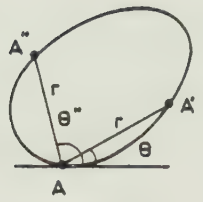


Fig. 5. Points A' and A'' contributing to function $\mathscr{A}(r)$

where we have made use in the end of Laplace's equation (3.28). Gathering the preceding formulae and performing in (4.2) a trivial angular integration, we get finally the announced result:

$$\mathscr{I}(\gamma_1,\gamma_2)=2\pi\int_0^\infty dr[\mathscr{A}_1(r)\mathscr{A}_2(r)+\mathscr{B}_1(r)\mathscr{B}_2(r)]\,. \tag{4.2}$$

Let us recall the form of associated functions of a given curve γ:

$$\mathscr{A}(r)=\frac{1}{4\pi r}\oint_\gamma\oint_\gamma d\mathbf{r}_A\cdot d\mathbf{r}_{A'}\theta(r-r_{AA'})\,, \tag{4.3a}$$

$$\mathscr{B}(r)=-\frac{r}{4\pi}\oint_\gamma\oint_\gamma\left(\nabla_A\frac{1}{r_{AA'}},d\mathbf{r}_A,d\mathbf{r}_{A'}\right)\theta(r_{AA'}-r)\,. \tag{4.3b}$$

$\mathscr{B}$ contains the determinant of three vectors, which are coplanar if the curve itself is plane. Thus, for a plane curve, $\mathscr{B}$ vanishes identically. Then (4.2) reduces to the result (1.4) established by Pohl [3], by quite a different method, for two plane and convex curves. For twisted curves, a result similar to (4.2) has been obtained by des Cloizeaux and Ball [4]. As they used a different method, they found in fact a different function $\mathscr{B}$. The form of $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ is not unique for expressing the integral $\mathscr{I}$ for two curves. We show in Appendix B the equivalence between (4.2) and the result of [4]. Let us illustrate Theorem (4.2) by recalling some properties of characteristic functions $\mathscr{A},\mathscr{B}$.

Consider function $\mathscr{A}$ (4.3a). It can be transformed easily (see [4] for details), by integrating by parts, into:

$$\mathscr{A}(r)=\frac{1}{4\pi}\oint\oint(d\mathbf{r}_A\cdot\hat{r}_{AA'})(d\mathbf{r}_{A'}\cdot\hat{r}_{AA'})\delta(r-r_{AA'})\,. \tag{4.4}$$

In this formula, points, A, A' on the curve are distant of r. Integrating the distribution gives the original form of Pohl's result [3]:

$$\mathscr{A}(r)=\frac{1}{4\pi}\int_\gamma ds|\cos\theta|\,. \tag{4.5}$$

s is the curvilinear abscissa of point A along the curve. The angle θ is formed by the tangent vector at A and the vector AA' (A' being at a distance r of A) (Fig. 5). The closed curve γ has been implicitly assumed to have a tangent at each point. It can thus be rectified. For $r=0$:

$$\mathscr{A}(0)=\frac{L}{2\pi}, \tag{4.6}$$

where L is the length of the curve. A factor 2 is present, because, for a smooth curve having a tangent at each point, there are two points A', say A_+, A_-, infinitesimally close to point A, lying on either side of it.

Consider now the second characteristic function $\mathscr{B}$, given by (4.3b). It involves a determinant, the sign of which depends on *space orientation*. Thus, if γ' is the image of a curve γ by symmetry (with respect to a point or a plane), its characteristic function $\mathscr{B}_{\gamma'}$ is equal to

$$\mathscr{B}_{\gamma'} = -\mathscr{B}_{\gamma}. \tag{4.7}$$

Any curve *symmetric with respect to a point or a plane possesses a vanishing* $\mathscr{B}$ *function*. Such is the case of plane curves.

When r approaches 0:

$$\mathscr{B}(r) \simeq r I_{\text{self}} \quad (r \to 0), \tag{4.8}$$

where the real number I_{self} is given by

$$I_{\text{self}} = -\frac{1}{4\pi} \oint_{\gamma} \oint_{\gamma} \left(\nabla_A \frac{1}{r_{AA'}}, d\mathbf{r}_A, d\mathbf{r}_{A'} \right). \tag{4.9}$$

This is the formal Gauss linking number of curve γ superposed to itself[5]. Let us finally note that $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ have *compact supports*. Equations (4.4) and (4.3b) clearly show indeed that:

$$\left.\begin{aligned} \mathscr{A}(r) &= 0 \\ \mathscr{B}(r) &= 0 \end{aligned}\right\} \forall r > \phi(\gamma), \tag{4.10}$$

where $\phi(\gamma)$ is γ's diameter.

5. The Kinematic Linking Integral of an Arbitrary Number of Curves

The aim of this section is to present a new factorization theorem for the kinematic integral $\mathscr{I}$ of the linkings of n curves. We show in particular that this factorization involves special algebraic rules.

We want to evaluate the convolution integral $\mathscr{I}$ (2.28), and, for n greater than 2, the simplest way is to use Fourier transforms. We then define the Fourier transform $\widehat{\text{curl}\,\Gamma}(\mathbf{p})$ of tensor $\text{curl}\,\Gamma(\mathbf{r})$ by:

$$\widehat{\text{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p}) = \int d^3 r e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \text{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}). \tag{5.1}$$

Each curve γ_j possesses such a tensor. Using the Fourier representation

$$\delta(\mathbf{r}_1 + \ldots + \mathbf{r}_n) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 p e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{r}_1 + \ldots + \mathbf{r}_n)}, \tag{5.2}$$

and the Eq. (5.1), we trivially obtain:

$$\mathscr{I}(\gamma_1, \ldots, \gamma_n) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 p \, \text{tr}\left[\widehat{\text{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}}_n(\mathbf{p}) \ldots \widehat{\text{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}}_1(\mathbf{p})\right]. \tag{5.3}$$

---

5 It is not however an invariant counting the number of knots of γ

We can obtain curlΓ from Eqs. (3.27) and (3.28): we need to define the Fourier transforms

$$\underset{\sim}{\mathbf{A}}(\mathbf{p}) = \int d^3 r e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} (\mathbf{r} \wedge \mathbf{1}) \frac{1}{2r^2} \mathscr{A}(r) \tag{5.4}$$

$$\underset{\sim}{\mathbf{B}}(\mathbf{p}) = -\int d^3 r e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} (\nabla \otimes \nabla - \mathbf{1}\Delta) \Delta^{-1} \left[\frac{\mathscr{B}(r)}{2r}\right], \tag{5.5}$$

where we conventionally call Δ^{-1} the solution ψ of the Laplace equation (3.28). We have

$$\widehat{\text{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p}) = \underset{\sim}{\mathbf{A}}(\mathbf{p}) + \underset{\sim}{\mathbf{B}}(\mathbf{p}).$$

By using the identity

$$\int d^2\hat{r} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \frac{\sin pr}{pr}, \tag{5.6}$$

one finds easily, after some manipulations, the Fourier transforms:

$$\underset{\sim}{\mathbf{A}}(\mathbf{p}) = i(\hat{p} \wedge \mathbf{1}) \mathscr{A}[p], \tag{5.7}$$

$$\underset{\sim}{\mathbf{B}}(\mathbf{p}) = (\mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p}) \mathscr{B}[p] \tag{5.8}$$

($\hat{p} = \mathbf{p}/p$), where $\mathscr{A}[p], \mathscr{B}[p]$ are scalar Fourier transforms, defined by:

$$\mathscr{A}[p] = -2\pi \frac{d}{dp} \int_0^\infty dr \frac{\sin pr}{pr} \mathscr{A}(r) \tag{5.9}$$

$$\mathscr{B}[p] = 2\pi \frac{1}{p} \int_0^\infty dr \sin pr \mathscr{B}(r). \tag{5.10}$$

Therefore curlΓ finally reads:

$$\widehat{\text{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p}) = i(\hat{p} \wedge \mathbf{1}) \mathscr{A}[p] + (\mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p}) \mathscr{B}[p]. \tag{5.11}$$

Because $\mathscr{A}(r)$ and $\mathscr{B}(r)$ have compact supports in "real" space, the associated functions $\mathscr{A}[p], \mathscr{B}[p]$ always exist. The explicit expressions of the characteristic functions $\mathscr{A}[p], \mathscr{B}[p]$ in momentum space are given in Appendix C.

The integral $\mathscr{I}$ (5.3) reads therefore

$$\mathscr{I}(\gamma_1, \ldots, \gamma_n) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3 p \, \text{tr}\, \underset{\sim}{\mathbf{P}}(\mathbf{p}), \tag{5.12}$$

where $\underset{\sim}{\mathbf{P}}(\mathbf{p})$ is the following product of matrices:

$$\underset{\sim}{\mathbf{P}}(\mathbf{p}) = \prod_{j=n}^{1} [\widehat{\text{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}}_j(\mathbf{p})] = \prod_{j=n}^{1} [i(\hat{p} \wedge \mathbf{1}) \mathscr{A}_j[p] + (\mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p}) \mathscr{B}_j[p]]. \tag{5.13}$$

For evaluating this product, it suffices to calculate four partial products:

$$\begin{aligned} i(\hat{p} \wedge \mathbf{1}) i(\hat{p} \wedge \mathbf{1}) &= \mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p}, \\ i(\hat{p} \wedge \mathbf{1})(\mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p}) &= i\hat{p} \wedge \mathbf{1}, \\ (\mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p}) i(\hat{p} \wedge \mathbf{1}) &= i\hat{p} \wedge \mathbf{1}, \\ (\mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p})(\mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p}) &= \mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p}. \end{aligned} \tag{5.14}$$

Thus the algebra of operators $i\hat{p} \wedge \mathbf{1}$ and $\mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p}$ is trivially isomorphic with a set of two objects $\varepsilon, 1$:

$$\begin{aligned} i\hat{p} \wedge \mathbf{1} &\to \varepsilon, \\ \mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p} &\to 1, \end{aligned} \tag{5.15}$$

obeying the algebraic rules:

$$\varepsilon^2 = 1, \quad 1 \cdot \varepsilon = \varepsilon \cdot 1 = \varepsilon, \quad 1^2 = 1. \tag{5.16}$$

The image of tensor $\underset{\sim}{\mathbf{P}}$, given by this isomorphism is:

$$\mathscr{P}[p] = \prod_{j=1}^{n} (\varepsilon \mathscr{A}_j[p] + \mathscr{B}_j[p]). \tag{5.17}$$

According to rules (5.16), $\mathscr{P}$ can always be written as a linear combination of 1 and ε:

$$\mathscr{P}[p] = \mathscr{X}[p] + \varepsilon \mathscr{Y}[p]. \tag{5.18}$$

Tensor $\underset{\sim}{\mathbf{P}}$ then takes the form:

$$\underset{\sim}{\mathbf{P}}(\mathbf{p}) = (\mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p}) \mathscr{X}[p] + i(\hat{p} \wedge \mathbf{1}) \mathscr{Y}[p]. \tag{5.19}$$

Calculating the traces

$$\operatorname{tr}(\mathbf{1} - \hat{p} \otimes \hat{p}) = 2, \quad \operatorname{tr}(\hat{p} \wedge \mathbf{1}) = 0, \tag{5.20}$$

we obtain:

$$\operatorname{tr} \underset{\sim}{\mathbf{P}}(\mathbf{p}) = 2\mathscr{X}[p]. \tag{5.21}$$

Then integral (5.12) can be partially performed on angular variables, and this finally leads us to the following factorization theorem:

Theorem. *The integral $\mathscr{I}$ of the cyclic product of the linking numbers of a set of n curves γ_j, over random rigid motions of the latter, can be factorized into the single integral:*

$$\mathscr{I}(\gamma_1, \ldots, \gamma_n) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty dp p^2 \mathscr{X}[p], \tag{5.22a}$$

where function $\mathscr{X}[p]$ is the even part of the algebraic product:

$$\begin{aligned} \mathscr{P}[p] &= \prod_{j=1}^{n} (\varepsilon \mathscr{A}_j[p] + \mathscr{B}_j[p]) \qquad (\varepsilon^2 = 1) \\ &= \mathscr{X}[p] + \varepsilon \mathscr{Y}[p]. \end{aligned} \tag{5.22b}$$

Many properties of integral $\mathscr{I}$ appear immediately in this result.

For two curves γ_1 and γ_2, the even and odd parts $\mathscr{X}$ and $\mathscr{Y}$ read respectively:

$$\begin{aligned} \mathscr{X} &= \mathscr{A}_1 \mathscr{A}_2 + \mathscr{B}_1 \mathscr{B}_2, \\ \mathscr{Y} &= \mathscr{A}_1 \mathscr{B}_2 + \mathscr{B}_1 \mathscr{A}_2. \end{aligned} \tag{5.22c}$$

One recognizes in $\mathscr{X}$, the expression, in momentum space, of the usual Eq. (4.2) for two curves.

One must also note that the product $\mathscr{P}$ (5.22b) is *abelian.*

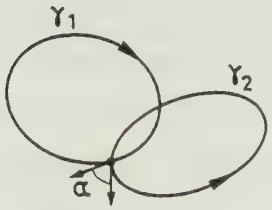


Fig. 6. A contact point between curves γ_1, γ_2

Corollary. *The kinematic integral $\mathscr{I}$ of cyclic linkings of an ordered set of n curves, arranged in a ring, is in fact independent of the order of the curves.*

If curves γ_j are *plane*, all characteristic functions $\mathscr{B}_j$ vanish. Then

$$\mathscr{P}[p] = \varepsilon^n \prod_{j=1}^{n} \mathscr{A}_j[p] .$$

Therefore we find that real part $\mathscr{X}$ vanishes for n odd, and so does integral $\mathscr{I}$. Indeed one notes that a symmetry of two curves $j, j+1$ with respect to a plane, changes their algebraic linking number into

$$I'_{jj+1} = -I_{jj+1} ,$$

Thus, for n curves, the symmetry gives a factor $(-1)^n$. Plane curves can always be superposed to their symmetric images by motions in space. In this case, a direct configuration and its image will both contribute to integral $\mathscr{I}$, and will cancel each other if n is odd.

By definition, integral $\mathscr{I}$ is convergent. This can be checked on integral (5.22a), by using the asymptotic behaviours of $\mathscr{A}[p], \mathscr{B}[p]$ for $p \to 0$ and $p \to \infty$, which are given in Appendix C.

6. Contact Functions and Mutual Inductances of a Random Set of Curves

The $\mathscr{Y}$ term of expansion (5.22b) should be interpreted. The algebra of the characteristic functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ can be associated, apart from linkings, to other geometrical properties of curves, in particular contacts and mutual inductions.

For two curves γ_1 and γ_2 we define two quantities C and M:

$$C_{12} = \oint_{\gamma_1} \oint_{\gamma_2} d\mathbf{r}_1 \cdot d\mathbf{r}_2 \quad \delta(\mathbf{r}_{12}) \tag{6.1}$$

$$M_{12} = \int_{\gamma_1} \oint_{\gamma_2} \frac{1}{4\pi} \frac{d\mathbf{r}_1 \cdot d\mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_{12}|} , \tag{6.2}$$

where $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ belong to curves γ_1 and γ_2 respectively, and where $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$.

Quantity C measures *contacts* between oriented curves. It can be written

$$C_{12} = \int ds_1 \int ds_2 \cos\alpha \quad \delta(\mathbf{r}_1(s_1) - \mathbf{r}_2(s_2)) , \tag{6.3}$$

s_1 and s_2 are curvilinear coordinates along curves γ_1 and γ_2, and α is the angle formed by the unit tangent vectors at the contact point of the curves (Fig. 6).

The second quantity M appears in electromagnetism. It is the mutual inductance, also called Neumann's potential [5], and represents the interaction energy between two curves, along which circulate two unit currents.

Now consider the product (2.6) $\prod_{j=1}^{n} I_{jj+1}$. Suppose that a factor I_{kk+1}, given by (2.1), is replaced by mutual inductance M_{kk+1} of curves γ_k, γ_{k+1},

$$M_{kk+1} = \frac{1}{4\pi} \oint_{\gamma_k} \oint_{\gamma_{k+1}} \frac{d\mathbf{r}_{A_k} \cdot d\mathbf{r}_{A'_{k+1}}}{|\mathbf{r}_{A'_k A_{k+1}}|}, \tag{6.4a}$$

likewise a factor $I_{\ell\ell+1}$ is replaced by the contact function $C_{\ell\ell+1}$ of curves $\gamma_\ell, \gamma_{\ell+1}$:

$$C_{\ell\ell+1} = \oint_{\gamma_\ell} \oint_{\gamma_{\ell+1}} d\mathbf{r}_{A_\ell} \cdot d\mathbf{r}_{A'_{\ell+1}} \delta(\mathbf{r}_{A_\ell A'_{\ell+1}}). \tag{6.4b}$$

Instead of $\prod_{j=1}^{n} I_{jj+1}$, we thus write a cyclic product:

$$[\dots I_{jj+1} \dots M_{kk+1} \dots C_{\ell\ell+1} \dots]. \tag{6.5}$$

There are n factors I, M or C. The indices go from couple $(1,2)$ for curves γ_1, γ_2, to $(n,1)$ for curves γ_n, γ_1. To calculate product $\prod_{j=1}^{n} I_{jj+1}$, written as a trace of a matrix [see Eqs. (2.14) and (2.15)], we have introduced a set of differential tensors $\operatorname{curl} d\underset{\sim}{\Gamma}$ (2.13). Each factor I_{jj+1} has generated a term $\operatorname{curl}_{A_j} d\underset{\sim}{\Gamma}_j$ in Eq. (2.15). One can generalize this transformation for product (6.5). We shall find that a factor M_{kk+1} (6.4a) will generate a tensor $-d\underset{\sim}{\Gamma}_k$ given by Eq. (2.12). Likewise a factor $C_{\ell\ell+1}$, given by (6.4b), will generate a tensor $\Delta_{A_\ell} d\underset{\sim}{\Gamma}_\ell$. The latter is indeed given by the formula [see (2.12)]:

$$\Delta_{A_\ell} d\underset{\sim}{\Gamma}_\ell(\mathbf{r}_{A_\ell A_{\ell+1}}) = d\mathbf{r}_{A_\ell} \otimes d\mathbf{r}_{A'_\ell} \delta(\mathbf{r}_{A_\ell A'_{\ell+1}}), \tag{6.6}$$

and this term, placed in a matricial product, will contribute to build $C_{\ell\ell+1}$. The generalization of Eq. (2.15) can be written

$$\begin{aligned} &[\dots I_{jj+1} \dots M_{kk+1} \dots C_{\ell\ell+1} \dots] \\ &\quad = \dots \oint_{\gamma_\ell} \oint_{\gamma_k} \dots \oint_{\gamma_k} \oint_{\gamma_\ell} \dots \oint_{\gamma_j} \oint_{\gamma_j} \dots \operatorname{tr}[\dots \Delta d\underset{\sim}{\Gamma}_\ell \dots (-d\underset{\sim}{\Gamma}_k) \dots \operatorname{curl} d\underset{\sim}{\Gamma}_j \dots]. \end{aligned} \tag{6.7}$$

As before, the order of curves' indices j, k, ℓ is reversed in the matricial product. We now consider the integral of product (6.5) over all relative displacements of curves γ_j, $j = 1, \dots, n$. The following symbolic notation is used:

$$\begin{aligned} &\int_{\text{motions}} [\dots I_{jj+1} \dots M_{kk+1} \dots C_{\ell\ell+1} \dots] \\ &\quad = \mathscr{I}(\dots \gamma_j, \gamma_{j+1} \dots \gamma_k \sim \gamma_{k+1} \dots \gamma_\ell \cdot \gamma_{\ell+1} \dots). \end{aligned} \tag{6.8}$$

By convention:

γ_j, γ_{j+1} corresponds to linking number I_{jj+1} between curves γ_j and γ_{j+1}.

$\gamma_k \sim \gamma_{k+1}$ corresponds to mutual inductance M_{kk+1} between curves γ_k and γ_{k+1}.

$\gamma_\ell \cdot \gamma_{\ell+1}$ corresponds to contact function $C_{\ell\ell+1}$ between curves γ_ℓ and $\gamma_{\ell+1}$ (Fig. 7).

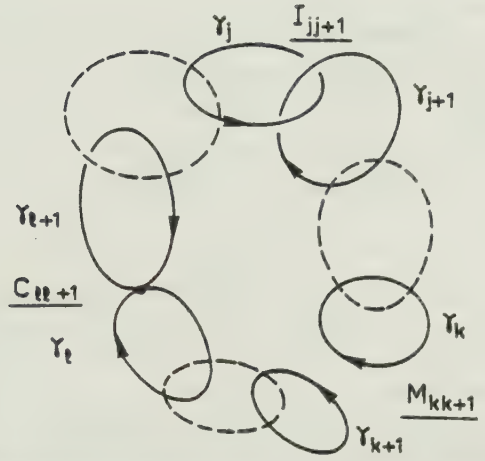


Fig. 7. The different geometrical quantities considered: I_{jj+1} measures the linking number of γ_j, γ_{j+1}; M_{kk+1} measures the mutual induction between γ_k, γ_{k+1}; $C_{\ell\ell+1}$ corresponds to the contact of curves $\gamma_\ell, \gamma_{\ell+1}$

The process transforming integral (2.9) into integral (2.28) can be exactly repeated for the present integral (6.8), by using Eq. (6.7). One obtains the analogous formula

$$\begin{aligned}&\mathscr{I}(\dots\gamma_j,\gamma_{j+1}\dots\gamma_k\sim\gamma_{k+1}\dots\gamma_\ell\cdot\gamma_{\ell+1}\dots)\\&=\int d^3r_1\dots d^3r_n\delta(\mathbf{r}_1+\dots+\mathbf{r}_n)\\&\quad\cdot\mathrm{tr}[\dots\Delta_{r_\ell}\underset{\sim}{\Gamma}_\ell(\mathbf{r}_\ell)\dots-\underset{\sim}{\Gamma}_k(\mathbf{r}_k)\dots\mathrm{curl}_{r_j}\underset{\sim}{\Gamma}_j(\mathbf{r}_j)\dots].\end{aligned}\tag{6.9}$$

The rules are thus particularly simple: each linking γ_j, γ_{j+1} gives rise to a term $\mathrm{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}_j$; each mutual induction $\gamma_k\sim\gamma_{k+1}$ gives rise to a term $-\underset{\sim}{\Gamma}_k$; each contact $\gamma_\ell\cdot\gamma_{\ell+1}$ gives rise to a term $\Delta\underset{\sim}{\Gamma}_\ell$. According to definition (2.27) of Γ, tensor $\Delta\Gamma$ reads for a given curve:

$$\Delta\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r})=\int\frac{d\mathcal{O}}{8\pi^2}\oint\oint d\mathbf{r}_A\otimes d\mathbf{r}_{A'}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_{A'A}).\tag{6.10}$$

By using $\mathrm{curl}\,\mathrm{curl}=\nabla\,\mathrm{div}-\Delta$ for divergence-free tensor Γ, we also find for $\Delta\Gamma$ the equivalent expression:

$$\Delta\underset{\sim}{\Gamma}=-\mathrm{curl}\,\mathrm{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}.\tag{6.11}$$

Our aim is now to establish a factorization theorem for the convolution integral (6.9). We define the Fourier transform $\hat{V}$ of a tensor V by

$$\hat{\mathbf{V}}(\mathbf{p})=\int d^3r e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}\mathbf{V}(r),\tag{6.12}$$

and the convolution integral (6.9) can then be written

$$\begin{aligned}&\mathscr{I}(\dots\gamma_j,\gamma_{j+1}\dots\gamma_k\sim\gamma_{k+1}\dots\gamma_\ell\cdot\gamma_{\ell+1}\dots)\\&=\int\frac{d^3p}{(2\pi)^3}\mathrm{tr}[\dots\widehat{\Delta\underset{\sim}{\Gamma}_\ell}(\mathbf{p})\dots-\hat{\underset{\sim}{\Gamma}}_k(\mathbf{p})\dots\widehat{\mathrm{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}_j}(\mathbf{p})\dots].\end{aligned}\tag{6.13}$$

The Fourier transforms appearing in (6.13) are related. Indeed we use the expression of the Fourier transform of a curl:

$$\widehat{\mathrm{curl}\,\underset{\sim}{V}}(\mathbf{p}) = -i\mathbf{p} \wedge \hat{\underset{\sim}{V}}(\mathbf{p}),$$

and obtain with (6.11):

$$\widehat{\Delta\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p}) = ip(\hat{p} \wedge \mathbf{1})\widehat{\mathrm{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p}), \tag{6.14}$$

$\hat{\Gamma}$ can be calculated as

$$\hat{\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p}) = -\frac{1}{p^2}\widehat{\Delta\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p}). \tag{6.15}$$

Using expression (5.11) of $\widehat{\mathrm{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}}$ in terms of functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ and applying algebraic rules (5.14), we find

$$\widehat{\Delta\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p}) = (\mathbf{1} - \hat{p}\otimes\hat{p})p\mathscr{A}[p] + i(\hat{p} \wedge \mathbf{1})p\mathscr{B}[p]. \tag{6.16}$$

For calculating the trace appearing in the integrand of (6.12), we use isomorphism (5.15). It gives according to (6.15) and (6.16)

$$\begin{aligned} \widehat{\mathrm{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p}) &\to \varepsilon\mathscr{A}[p] + \dot{\mathscr{B}}[p] \\ \widehat{\Delta\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p}) &\to p(\mathscr{A}[p] + \varepsilon\mathscr{B}[p]) \\ -\hat{\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p}) &\to \frac{1}{p}(\mathscr{A}[p] + \varepsilon\mathscr{B}[p]). \end{aligned} \tag{6.17}$$

We note that, as expected, $\hat{\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p})$ and $\widehat{\Delta\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p})$ have the same parity with respect to ε. It is the *opposite* of the parity of $\widehat{\mathrm{curl}\,\underset{\sim}{\Gamma}}(\mathbf{p})$.

As in Sect. 5, we transform (6.13) by the isomorphism and follow the same procedure as in Eq. (5.17) to (5.22). We obtain in this way the theorem:

Theorem. *The integral*

$$\begin{aligned} &\mathscr{I}(\ldots\gamma_j,\gamma_{j+1}\ldots\gamma_k\sim\gamma_{k+1}\ldots\gamma_\ell\cdot\gamma_{\ell+1}\ldots) \\ &\quad = \int_{\text{motions}} (\ldots I_{jj+1}\ldots M_{kk+1}\ldots C_{\ell\ell+1}\ldots) \end{aligned} \tag{6.18}$$

of the cyclic product of linking numbers I_{jj+1} between curves γ_j and γ_{j+1}, of mutual inductances M_{kk+1} between curves γ_k, γ_{k+1} and of contacts functions $C_{\ell\ell+1}$ between curves $\gamma_\ell, \gamma_{\ell+1}$, over all Euclidean motions (translation and rotations) of the n curves γ_j, is equal to the single integral

$$\mathscr{I} = \frac{1}{\pi^2}\int_0^\infty dpp^2\mathscr{P}_{\text{even}}[p]. \tag{6.18a}$$

$\mathscr{P}_{\text{even}}[p]$ *is the even part of the algebraic product* $\mathscr{P}[p]$

$$\mathscr{P}[p] = \mathscr{P}_{\text{even}}[p] + \varepsilon\mathscr{P}_{\text{odd}}[p], \tag{6.18b}$$

this product being defined by

$$\mathscr{P}[p] = \left[\ldots(\varepsilon\mathscr{A}_j[p] + \mathscr{B}_j[p])\ldots\frac{1}{p}(\mathscr{A}_k[p] + \varepsilon\mathscr{B}_k[p])\ldots p(\mathscr{A}_\ell[p] + \varepsilon\mathscr{B}_\ell[p])\ldots\right] \tag{6.18c}$$

with $\varepsilon^2=1$. *The product* $\mathscr{P}$ *is built according to the rules:*

$$\text{Factor } I_{jj+1} \text{ generates term } \varepsilon\mathscr{A}_j[p]+\mathscr{B}_j[p],$$
$$\text{where } \mathscr{A}_j, \mathscr{B}_j \text{ are characteristic functions of curve } \gamma_j \text{ only.} \tag{6.18d}$$

$$\text{Factor } M_{kk+1} \text{ generates term } \frac{1}{p}(\mathscr{A}_k[p]+\varepsilon\mathscr{B}_k[p]) \text{ associated with curve } \gamma_k. \tag{6.18e}$$

$$\text{Factor } C_{\ell\ell+1} \text{ generates factor } p(\mathscr{A}_\ell[p]+\varepsilon\mathscr{B}_\ell[p]) \text{ associated with curve } \gamma_\ell. \tag{6.18f}$$

With this general result, let us now interpret the *odd* part $\mathscr{P}_{\text{odd}}[p]=\mathscr{Y}[p]$, obtained together with $\mathscr{P}_{\text{even}}=\mathscr{X}$, when we deal with a complete set of n linkings [see Eq. (5.22b)].

Replacement of a linking I by a mutual inductance M in cyclic product (6.18) *changes the parity* of product $\mathscr{P}[p]$ (6.18c) and brings in a factor $1/p$ [rules (6.18d, e)]. Likewise, substitution of linking I by contact C *changes parity* and brings in a factor p [rules (6.18d, f)].

In particular, let us consider the product of $n-1$ linkings and of one mutual inductance. Accordingly:

$$\mathscr{I}(\gamma_1,\ldots,\gamma_{n-1},\gamma_n\sim)=\int_{\text{motions}} I_{12}\ldots I_{n-1n}M_{n1}$$
$$=\frac{1}{\pi^2}\int_0^\infty dpp\mathscr{Y}[p], \tag{6.19}$$

where $\mathscr{Y}[p]$ is the odd part of (5.22b). Likewise, $n-1$ linkings and one contact give:

$$\mathscr{I}(\gamma_1,\ldots,\gamma_{n-1},\gamma_n\cdot)=\int_{\text{motions}} I_{12}\ldots I_{n-1n}C_{n1}$$
$$=\frac{1}{\pi^2}\int dpp^3\mathscr{Y}[p]. \tag{6.20}$$

Lastly, let us briefly discuss the convergence of integral (6.18a).

In general, this integral for an arbitrary number of linkings, contacts, and mutual inductances can diverge. Contacts can bring short distance (i.e. $p\to\infty$) divergences. Mutual inductances are long range phenomenas and bring divergences at $p=0$. Compensations between contacts and mutual inductances can occur [cf. rules (6.18e, f)], and the convergence must be checked in each particuiar case, with the help of asymptotic behaviours of $\mathscr{A},\mathscr{B}$ given in Appendix C. One can check for instance that the integrals $\int C^2$ for two curves, $\int C^3$ for three curves, both diverge. However, for a larger number n of curves, the integral $\int_{n\geq 4} C^n$ is convergent

7. Random Linking, Contact, and Induction of Two Curves

For two curves, let us consider linking number I, mutual inductance M, and contact function C. We shall give in this section the expression in direct space of the kinematic integrals of products IM, IC, MC, and M^2. These integrals can be

factorized, like Pohl's kinematic integral of I^2. New characteristic functions appear.

We could start from the Fourier representation, given by general theorem (6.18) of the last section. For calculations in direct space, it is better to return to the general tensorial expression (6.9). One uses then expressions of tensors Γ, curlΓ, $\Delta\Gamma$, obtained from results of Sect. 3. We refer to Appendix D for calculations, and give here only the successive generalizations of Pohl's theorem we find.

Theorem. *For two curves, all kinematic integrals involving I, M, C can be factorized as follows*

$$\int MI = 2\pi \int_0^\infty dr[\mathscr{A}_1^+(r)\mathscr{B}_2(r) + \mathscr{A}_2^+(r)\mathscr{B}_1(r)], \tag{7.1}$$

where the characteristic function $\mathscr{A}^+$ is defined by

$$\mathscr{A}^+(r) = r\int_r^\infty dr' \frac{1}{r'}\mathscr{A}(r'), \tag{7.2}$$

$$\int CI = 2\pi \int_0^\infty \frac{dr}{r}\left\{\frac{d}{dr}[r\mathscr{A}_1(r)]\mathscr{B}_2(r) + \frac{d}{dr}[r\mathscr{A}_2(r)]\mathscr{B}_1(r)\right\},$$

$$\int CM \equiv \int I^2 = 2\pi \int_0^\infty dr[\mathscr{A}_1(r)\mathscr{A}_2(r) + \mathscr{B}_1(r)\mathscr{B}_2(r)]. \tag{7.4}$$

On the other hand:

$$\int C^2 \text{ diverges.}$$

Finally

$$\int M^2 = 2\pi \int_0^\infty dr[\mathscr{A}_1^+(r)\mathscr{A}_2^+(r) + \mathscr{B}_1^+(r)\mathscr{B}_2^+(r)], \tag{7.5}$$

where the function $\mathscr{B}^+$ is the particular primitive of $\mathscr{B}$:

$$\mathscr{B}^+(r) = \int_r^\infty dr'\mathscr{B}(r'). \tag{7.6}$$

Identity (7.4) can be checked immediately with the help of rules of Theorem (6.18) in Fourier space.

This completes the set of theorems generalizing Pohl's formula.

8. Conclusion

In this article, we have introduced a compact tensorial formalism. It enabled us to describe random linking of closed rigid curves and their transformation properties under translation and rotations of these curves. We showed that each curve can be characterized by a single mathematical object, its tensor curlΓ. The geometrical expression of this tensor was obtained by direct application of Gauss' theorem of potential theory. This elucidated the special form of the result. For two curves,

Pohl's formula, extended by des Cloizeaux and Ball, was thus directly demonstrated.

For n curves, arranged in a ring, the cyclic product of their linking numbers I is the natural generalization of the squared quantity I^2 for two curves. We calculated the kinematic integral of this linking product over the group of motions of these n curves. We obtained its factorization, in Fourier space, in terms of characteristic functions. This factorization exists in commutative algebra of two elements $1, \varepsilon$ with $\varepsilon^2 = 1$. The characteristic functions are coefficients of $1, \varepsilon$.

A second natural generalization was found. We showed that the preceding algebra enables us to calculate a whole family of integrals over the group of motions of rigid curves. For that purpose we defined the contacts and mutual inductances of curves, which are intimately related to Gauss linking numbers.

A general factorization theorem in terms of characteristic functions was given. It allows us to calculate the kinematic integral of any cyclic product, the factors of which are linking numbers, contact functions or mutual inductances.

These new mathematical results belong to topology and, in a stronger way, to potential theory. By their relation to topology they could be useful for a theory of polymer rings, yet to come. They could also be useful mathematical theorems for electromagnetism.

Appendix A

Proof of Lemma (3.3). We shall prove that any tensor $\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r})$, depending on only one vector $\mathbf{r}$, and having a vanishing divergence, necessarily reads

$$\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = \operatorname{curl}\operatorname{curl}\varphi(r)\mathbf{1} + \operatorname{curl}\psi(r)\mathbf{1}, \tag{A.1}$$

φ and ψ are functions of $r = |\mathbf{r}|$ and $\mathbf{1}$ is the unity matrix. Curl acts on left indices.

We first note that a tensor $\underset{\sim}{\Gamma}$, function of a single vector $\mathbf{r}$, must be of the general form

$$\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}\otimes\mathbf{r}f(r) + \mathbf{1}g(r) + (\mathbf{r}\wedge\mathbf{1})h(r), \tag{A.2}$$

where f, g, h are arbitrary functions of modulus r. It is easy to check the equivalent general form:

$$\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) = \nabla\otimes\nabla\varphi_1(r) + \mathbf{1}\Delta\varphi_2(r) + \nabla\psi(r)\wedge\mathbf{1}. \tag{A.3}$$

φ_1 and φ_2 are related to f and g by second order differential equations. ψ is related to h by $\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\psi = h$. We remark that

$$\nabla\psi(r)\wedge\mathbf{1} = \operatorname{curl}(\psi(r)\mathbf{1}). \tag{A.4}$$

Then the left divergence of the tensor (A.3) is the vector

$$\begin{aligned}\operatorname{div}\underset{\sim}{\Gamma}(\mathbf{r}) &= \nabla^2(\nabla\varphi_1(r)) + \nabla\cdot\mathbf{1}\Delta\varphi_2(r)\\ &= \nabla[\Delta\varphi_1(r) + \Delta\varphi_2(r)] = \mathbf{0},\end{aligned} \tag{A.5}$$

which must vanish, according to our assumptions. Thus, we have $\Delta(\varphi_1+\varphi_2)=C$, where C is a constant. Eliminating φ_2 in (A.3), we get for Γ:

$$\underset{\sim}{\Gamma}=(\nabla\otimes\nabla-\mathbf{1}\Delta)\varphi_1+C\mathbf{1}+\operatorname{curl}\psi\mathbf{1}. \tag{A.6}$$

$C\mathbf{1}$ can be written $C\mathbf{1}=(\nabla\otimes\nabla-\mathbf{1}\Delta)(-C/4r^2)$. Thus, defining $\varphi=\varphi_1-C/4r^2$, we get:

$$\underset{\sim}{\Gamma}=(\nabla\otimes\nabla-\mathbf{1}\Delta)\varphi+\operatorname{curl}\psi\mathbf{1}. \tag{A.7}$$

Using

$$(\nabla\otimes\nabla-\mathbf{1}\Delta)\varphi=(\nabla\operatorname{div}-\Delta)(\varphi\mathbf{1})=\operatorname{curl}\operatorname{curl}(\varphi\mathbf{1}),$$

we obtain (A.7) in form (A.1). Q.E.D.

Appendix B

An Equivalent $\mathscr{B}$ Function for two Curves. We consider for two curves the contribution of $\mathscr{B}$ functions to the kinematic integral:

$$\mathscr{I}_{(B)}(\gamma_1,\gamma_2)=2\pi\int_0^\infty dr\,\mathscr{B}_1(r)\mathscr{B}_2(r), \tag{B.1}$$

where $\mathscr{B}$ reads:

$$\mathscr{B}(r)=\frac{r}{4\pi}\oint\oint\left(\frac{\mathbf{r}_{AA'}}{r_{AA'}^3},d\mathbf{r}_A,d\mathbf{r}_{A'}\right)\theta(r_{AA'}-r). \tag{B.2}$$

For computing integral $\mathscr{I}_{(B)}$ for *two* curves, another possible function $\mathscr{B}^{\cdot}$ is [4]:

$$\mathscr{B}^{\cdot}(r)=\frac{1}{4\pi r^2}\oint\oint(\mathbf{r}_{AA'},d\mathbf{r}_A,d\mathbf{r}_{A'})\theta(r-r_{AA'}), \tag{B.3}$$

such that

$$\mathscr{I}_{(B)}(\gamma_1,\gamma_2)=2\pi\int_0^\infty dr'\mathscr{B}^{\cdot}_1(r')\mathscr{B}^{\cdot}_2(r'). \tag{B.4}$$

This can be checked by performing, inside integral (B.1), the *local* change of variable $r\to r'$ such that

$$rr'=r_{A_1A_1'}r_{A_2A_2'}.$$

It corresponds to an *inversion* with respect to the sphere of radius $(r_{A_1A_1'}r_{A_2A_2'})^{1/2}$.

Appendix C

Characteristic Functions $\mathscr{A}[p],\mathscr{B}[p]$. These functions are defined by

$$\mathscr{A}[p]=-2\pi\frac{d}{dp}\int_0^\infty dr\frac{\sin pr}{pr}\mathscr{A}(r), \tag{C.1}$$

$$\mathscr{B}[p]=\frac{2\pi}{p}\int_0^\infty dr\sin pr\,\mathscr{B}(r). \tag{C.2}$$

$\mathscr{A}(r), \mathscr{B}(r)$ are given by:

$$\mathscr{A}(r) = \frac{1}{4\pi r} \oint\oint d\mathbf{r}_A \cdot d\mathbf{r}_{A'} \theta(r - r_{AA'}), \tag{C.3}$$

$$\mathscr{B}(r) = -\frac{r}{4\pi} \oint\oint \left(\nabla_A \frac{1}{r_{AA'}}, d\mathbf{r}_A, d\mathbf{r}_{A'} \right) \theta(r_{AA'} - r). \tag{C.4}$$

Define

$$a[p] = \frac{d}{dp} \int_0^\infty \frac{dr}{r} \frac{\sin pr}{pr} \theta(r - r_{AA'}).$$

Differentiating inside the integral:

$$a[p] = \int_0^\infty dr \frac{1}{p} \frac{d}{dr} \left(\frac{\sin pr}{pr} \right) \theta(r - r_{AA'}).$$

Integrating by parts:

$$a[p] = \frac{1}{p} \left[\frac{\sin pr}{pr} \theta(r - r_{AA'}) \right]_0^\infty - \frac{1}{p} \frac{\sin pr_{AA'}}{pr_{AA'}}.$$

The first term vanishes. Thus, one gets

$$\begin{aligned} \mathscr{A}[p] &= -\frac{1}{2} \oint\oint d\mathbf{r}_A \cdot d\mathbf{r}_{A'} a[p] \\ &= \frac{1}{2p} \oint\oint d\mathbf{r}_A \cdot d\mathbf{r}_{A'} \frac{\sin pr_{AA'}}{pr_{AA'}}, \end{aligned} \tag{C.5}$$

which is similar to another function $\mathscr{A}[p]$ used in [4].

Define, for calculating $\mathscr{B}[p]$:

$$b[p] = \int_0^\infty dr \sin(pr) r \theta(r_{AA'} - r).$$

It reads

$$b[p] = -\frac{d}{dp} \int_0^\infty dr \cos pr \theta(r_{AA'} - r).$$

Integrating by parts

$$\begin{aligned} b[p] &= -\frac{d}{dp} \left\{ \left[\frac{\sin pr}{p} \theta(r_{A\ldots} - r) \right]_0^\infty - \frac{\sin pr_{AA'}}{p} \right\} \\ &= \frac{d}{dp} \left(\frac{1}{p} \sin pr_{AA'} \right). \end{aligned}$$

Thus

$$\mathscr{B}[p] = -\frac{1}{2p} \oint\oint \left(\nabla_A \frac{1}{r_{AA'}}, d\mathbf{r}_A, d\mathbf{r}_{A'} \right) \frac{d}{dp} \left[\frac{1}{p} (\sin pr_{AA'}) \right], \tag{C.6}$$

which is similar to another function $\mathscr{B}$ used in [4].

Asymptotic Limits

For $p \to 0$. We use definitions (C.1) and (C.2). Expanding the sin function, one gets

$$\mathscr{A}[p] = \mathscr{A}_0 p \quad (p \to 0) \quad \text{with} \quad \mathscr{A}_0 = \frac{2\pi}{3} \int_0^\infty dr r^2 \mathscr{A}(r)$$
$$\mathscr{B}[0] = 2\pi \int_0^\infty dr \mathscr{B}(r) \equiv \mathscr{B}_0 < \infty . \tag{C.7}$$

$\mathscr{A}_0$ and $\mathscr{B}_0$ are finite constants.

For $p \to \infty$. By a change of variable:

$$\mathscr{A}[p] = -2\pi \frac{d}{dp} \int_0^\infty dx \frac{1}{p} \frac{\sin x}{x} \mathscr{A}(x/p),$$

and therefore, for $p \to \infty$, using $\int_0^\infty dx \frac{\sin x}{x} = \frac{\pi}{2}$:

$$\mathscr{A}[p] = \pi^2 \mathscr{A}(0) \frac{1}{p^2} \quad (p \to \infty). \tag{C.8}$$

For function $\mathscr{B}$, one uses the explicit expression (C.6). There clearly exists a majorant $\mathscr{B}_\infty$ such that

$$|\mathscr{B}[p]| < \frac{\mathscr{B}_\infty}{p^2} \quad (p \to \infty). \tag{C.9}$$

One can then verify the convergence of integral (5.22a). The integrand $p^2 \mathscr{X}[p]$, defined by (5.22b) is regular for $p = 0$, because of (C.7). For $p \to \infty$, (C.8) and (C.9) give $p^2 p^{-2n}$ as a majorant of $|p^2 \mathscr{X}[p]|$. Thus integral $\mathscr{I}$ of n linkings is absolutely convergent.

Appendix D

Linking, Contact, and Inductance of two Curves. We shall calculate for two curves the kinematic integrals of products MI, CI, and M^2. The integral of C^2 is not defined. According to (6.9), these integrals read:

$$\int MI = -\int d^3r \, \mathrm{tr}[\mathrm{curl}\underset{\sim}{\Gamma}_2(-\mathbf{r})\underset{\sim}{\Gamma}_1(\mathbf{r})], \tag{D.1}$$

$$\int CI = \int d^3r \, \mathrm{tr}[\mathrm{curl}\underset{\sim}{\Gamma}_2(-\mathbf{r})\Delta\underset{\sim}{\Gamma}_1(\mathbf{r})], \tag{D.2}$$

$$\int M^2 = \int d^3r \, \mathrm{tr}[\underset{\sim}{\Gamma}_2(-\mathbf{r})\underset{\sim}{\Gamma}_1(\mathbf{r})]. \tag{D.3}$$

Section 3 gives the successive tensors

$$\underset{\sim}{\Gamma} = (\nabla \otimes \nabla - \mathbf{1}\Delta)\varphi + \nabla\psi \wedge \mathbf{1}, \tag{D.4}$$

$$\mathrm{curl}\underset{\sim}{\Gamma} = -\nabla(\Delta\varphi) \wedge \mathbf{1} + (\nabla \otimes \nabla - \mathbf{1}\Delta)\psi, \tag{D.5}$$

$$\Delta\underset{\sim}{\Gamma} = (\nabla \otimes \nabla - \mathbf{1}\Delta)\Delta\varphi + \nabla(\Delta\psi) \wedge \mathbf{1}. \tag{D.6}$$

Let us recall the relations between auxiliary functions $\varphi(r), \psi(r)$ and functions $\mathscr{A}(r), \mathscr{B}(r)$. φ and $\mathscr{A}$ are related by Eqs. (3.12) and (3.24):

$$\frac{d}{dr}(\Delta\varphi(r)) = -\frac{1}{2r}\mathscr{A}(r). \tag{D.7}$$

The solution, which must vanish at infinity, is then given by:

$$\Delta\varphi(r) = \frac{1}{2r}\mathscr{A}^{+}(r), \tag{D.8}$$

where we set by definition:

$$\mathscr{A}^{+}(r) = r\int_{r}^{\infty} dr' \frac{1}{r'}\mathscr{A}(r'); \tag{D.9}$$

on the other hand, ψ and $\mathscr{B}$ are related by Eq. (3.28)

$$\Delta\psi(r) = -\frac{1}{2r}\mathscr{B}(r). \tag{D.10}$$

ψ appears in tensor $\underset{\sim}{\Gamma}$ (D.4), through gradient term $\nabla\psi$ only.

ψ is thus defined up to a constant. Searching for a solution vanishing at infinity, as $\mathscr{B}$ does, we solve (D.10) by using the Laplacian for spherical coordinates $\Delta = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}r$, valid everywhere, except at the origin. One finds easily

$$\psi(r) = -\frac{1}{2r}[\mathscr{B}^{++}(r) - \mathscr{B}^{++}(0)], \tag{D.11}$$

where $\mathscr{B}^{++}$ is the second primitive:

$$\mathscr{B}^{++}(r) = \int_{r}^{\infty} dr' \mathscr{B}^{+}(r'), \qquad \mathscr{B}^{+}(r) = \int_{r}^{\infty} dr' \mathscr{B}(r'). \tag{D.12}$$

The subtraction of the principal part at $r=0$ in (D.11) insures that $\Delta\psi$ does not contain any distribution at $r=0$. We shall need two last auxiliary formulae, already used in the text:

$$\int d^3r \,\mathrm{tr}[(\nabla\otimes\nabla - \mathbf{1}\Delta) f (\nabla\otimes\nabla - \mathbf{1}\Delta) g] = 2\int d^3r \Delta f \Delta g, \tag{D.13}$$

and

$$\int d^3r \,\mathrm{tr}[(\nabla f \wedge \mathbf{1})(\nabla g \wedge \mathbf{1})] = -2\int d^3r \nabla f \cdot \nabla g. \tag{D.14}$$

Equation (D.1) can then be rewritten, with the help of (D.4) and (D.5)

$$\int MI = -2\int d^3r[\Delta\psi_2 \Delta\varphi_1 - \nabla(\Delta\varphi_2)\cdot\nabla\psi_1],$$

where one must take $(\nabla f)(-\mathbf{r}) = -\nabla f(r)$. Then, by integrating by parts, one gets

$$\int MI = -2\int d^3r(\Delta\varphi_1 \Delta\psi_2 + \Delta\varphi_2 \Delta\psi_1),$$

which gives [see (D.8) and D.10)] the announced result:

$$\int MI = 2\pi \int_0^\infty dr[\mathscr{A}_1^+(r)\mathscr{B}_2(r) + \mathscr{A}_2^+(r)\mathscr{B}_1(r)]. \tag{D.15}$$

In the same way, one obtains

$$\begin{aligned}\int CI &= 2\int d^3r[\Delta\psi_2\Delta^2\varphi_1 - \nabla(\Delta\varphi_2)\cdot\nabla(\Delta\psi_1)] \\ &= -2\int d^3r[\nabla(\Delta\psi_2)\cdot\nabla(\Delta\varphi_1) + \nabla(\Delta\varphi_2)\cdot\nabla(\Delta\psi_1)].\end{aligned}$$

Using Eqs. (D.7) and (D.10):

$$\int CI = -2\pi \int_0^\infty dr\left\{r\mathscr{A}_1(r)\frac{d}{dr}\left[\frac{\mathscr{B}_2}{r}(r)\right] + r\mathscr{A}_2(r)\frac{d}{dr}\left[\frac{\mathscr{B}_1}{r}(r)\right]\right\}.$$

Integrating by parts gives (7.3). We finally calculate (D.3):

$$\int M^2 = 2\int d^3r(\Delta\varphi_1\Delta\varphi_2 + \nabla\psi_1\cdot\nabla\psi_2). \tag{D.16}$$

The second part of this integral can be calculated by using (D.10) and (D.11):

$$-2\int d^3r(\Delta\psi_1)\psi_2 = 2\pi \int_0^\infty dr[\mathscr{B}_1^{+\,+}(r) - \mathscr{B}_1^{+\,+}(0)]\mathscr{B}_2(r),$$

and, by integrating by parts [use (D.12)]:

$$= 2\pi[\mathscr{B}_2^+(r)[\mathscr{B}_1^{+\,+}(r) - \mathscr{B}_1^{+\,+}(0)]]_0^\infty + 2\pi \int_0^\infty dr\mathscr{B}_2^+(r)\mathscr{B}_1^+(r).$$

The first term vanishes, and one gets for (D.16) and (D.8), the announced result:

$$\int M^2 = 2\pi \int_0^\infty dr[\mathscr{A}_1^+(r)\mathscr{A}_2^+(r) + \mathscr{B}_1^+(r)\mathscr{B}_2^+(r)].$$

Acknowledgements. I thank J. des Cloizeaux and R. Balian for interesting discussions.

References

1. Gauss, C.F.: Complete Works, fifth band, Königliche Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1867, p. 605
   Alexandroff, P., Hopf, H.: Topologie I. Berlin: Springer 1935
   Rolfsen, D.: Knots and Links. In: Mathematics Lecture, Ser. 7. Berkeley, CA: Publish or Perish Inc. 1976, p. 132
2. Kellogg, O.D.: Foundations of Potential Theory. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1967
3. Pohl, W.F.: International Symposium in honour of N. H. Kuiper, Utrecht 1980. In: Lecture Notes in Mathematics, Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1981
4. Des Cloizeaux, J., Ball, R.: Commun. Math. Phys. **80**, 543–553 (1981)
5. Neumann, F.: Abhandl. Preuss. Akad., 1845. Reprinted in Ostwald's *Klassiker* No. 10; See also Sommerfeld, A.: Electrodynamics, p. 105. New York: Academic Press 1952

Communicated by J. L. Lebowitz

Received March 2, 1981

Note added in proof. The generalization of the results to the linking numbers of manifolds in $\mathbb{E}^n$ (B. Duplantier, Saclay preprint DPh-T/81-61) will be given in a forthcoming paper.

ARTICLE 6

COEFFICIENT D'ENLACEMENT
DE VARIETES EN POSITIONS ALEATOIRES DANS $\mathbb{R}^n$

GÉOMETRIE ANALYTIQUE. – *Coefficient d'enlacement de variétés en positions aléatoires dans* $\mathbb{R}^n$. Note (*) de **Bertrand Duplantier,** transmise par Roger Balian.

Étant donné un ensemble ordonné de N variétés fermées dans $\mathbb{R}^n$, on considère le produit cyclique $I_{12} I_{23} \dots I_{N1}$ de leurs nombres d'enlacements successifs, et la moyenne $\mathcal{J}$ de ce produit sur le groupe des déplacements des variétés. On montre que $\mathcal{J}$ s'écrit comme l'intégrale simple d'un produit de fonctions caractéristiques associées à chaque variété.

Given an ordered set of N *closed manifolds in* $\mathbb{R}^n$, *we consider the cyclic product* $I_{12} I_{23} \dots I_{N1}$ *of their successive linking numbers, and the average* $\mathcal{J}$ *of this product over the group of displacements of the manifolds. It is shown that* $\mathcal{J}$ *can be written as the single integral of a product of characteristic functions associated with each manifold.*

Considérons le nombre d'enlacements de Gauss [1] de deux courbes $\mathscr{C}_1$ et $\mathscr{C}_2$, fermées et orientées, dans $\mathbb{R}^3$:

$$I = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathscr{C}_1 \times \mathscr{C}_2} \left(\nabla_y \frac{1}{\| x-y \|}, dx, dy \right),$$

où x et y ($\in \mathbb{R}^3$) sont deux points courants de $\mathscr{C}_1$ et $\mathscr{C}_2$; dx, dy sont les vecteurs tangents en x et y. ∇_y est le gradient par rapport à y. On a : $I \in \mathbb{Z}$, et I est un invariant topologique. W. Pohl [2] a récemment considéré l'intégrale du carré de I :

$$\mathcal{J} = \int_{\mathscr{G}} I^2 (\mathscr{C}_1, g\mathscr{C}_2)\, dg, \tag{1}$$

sur le groupe euclidien $\mathscr{G}$ des déplacements relatifs g (rotations et translations)([1]) W. Pohl a montré que, pour deux courbes convexes planes, $\mathcal{J}$ se « factorise » en :

$$\mathcal{J} = \frac{1}{8\pi} \int_0^\infty d\rho\, A_1(\rho) A_2(\rho). \tag{2}$$

Chaque courbe $\mathscr{C}$ possède une fonction caractéristique A, qui dépend d'un rayon ρ ([2], [3], [4]) :

$$A(\rho) = \int_{\mathscr{C} \times \mathscr{C}} (dx . \hat{xx'})\, (dx' . \hat{xx'})\, \delta(\rho - \| x-x' \|), \tag{3}$$

où x et x' sont deux points courants de la courbe $\mathscr{C}$, $\hat{xx'}$ est le vecteur unitaire $\hat{xx'} \equiv (x-x')/\| x-x' \|$, δ est la distribution de Dirac sur $\mathbb{R}$.

Pour des courbes gauches, il a été montré par J. des Cloizeaux et R. Ball [3] et par l'auteur [4] que :

$$\mathcal{J} = \frac{1}{8\pi} \int_0^\infty d\rho\, [A_1(\rho) A_2(\rho) + B_1(\rho) B_2(\rho)],$$

où B est une seconde fonction caractéristique. B s'écrit ([3], [4]) :

$$B(\rho) = \rho \int_{\mathscr{C} \times \mathscr{C}} \theta(\| x-x' \| - \rho) \left(\nabla_{x'} \frac{1}{\| x-x' \|}, dx, dx' \right)$$

où θ est la distribution de Heaviside $\theta(\zeta)=1$ si $\zeta>0$, $\theta(\zeta)=0$ si $\zeta<0$. On a aussi ([4], [5]) :

$$B(\rho)=\rho\int_{u\in S^2} I(\mathscr{C},\tau_{\rho u}\mathscr{C})\,du, \tag{4}$$

où $\tau_{\rho u}$ est la translation de vecteur ρu. B est proportionnelle à la moyenne isotrope du nombre d'enlacement de $\mathscr{C}$ avec ses translatées à distance ρ.

Donnons les théorèmes généraux de factorisation dans $\mathbb{R}^n$.

Enlacements de deux variétés dans $\mathbb{R}^n$. – Soient $\mathscr{C}_1$ et $\mathscr{C}_2$ deux variétés fermées, différentiables et orientables, dans $\mathbb{R}^n$. Leur nombre d'enlacement est défini si leurs dimensions dim $\mathscr{C}_1=r$ et dim $\mathscr{C}_2=s$ vérifient $r+s=n-1$ (pour des courbes de $\mathbb{R}^3$: $r=s=1$). L'invariant de Gauss I se généralise [6] :

$$I_{12}=[(n-2)\,S_{n-1}\,r!\,s!]^{-1}\int_{\mathscr{C}_1\times\mathscr{C}_2}\det\left(\nabla_y\frac{1}{\|x-y\|^{n-2}},\,dX_r,\,dY_s\right), \tag{5}$$

où S_{n-1} est la surface de la sphère unité dans $\mathbb{R}^n$: $S_{n-1}=2\pi^{n/2}/\Gamma(n/2)$. dX_r (resp. dY_s) est la r (resp. s)-forme volume de la variété $\mathscr{C}_1$ (resp. $\mathscr{C}_2$) :

$$dX_r|_{i_1\ldots i_r}\equiv dx_{i_1}\wedge\ldots\wedge dx_{i_r},\qquad x\in\mathscr{C}, \tag{6}$$

où les r indices i_a, $a=1,\ldots,r$ sont ceux de $\mathbb{R}^n$: $i_a=1,\ldots,n$. En (5), le déterminant porte sur $(1+r+s)=n$ indices, qui prennent n valeurs. Alors, nous avons le théorème :

Théorème. – *L'intégrale d'enlacement* $\mathscr{J}$ (1) *de deux variétés fermées se factorise en :*

$$\mathscr{J}=\frac{r!\,s!}{(n-1)!}S_{n-1}^{-1}\int_0^\infty d\rho\,\{A_1(\rho)A_2(\rho)+B_1(\rho)B_2(\rho)\}, \tag{7}$$

où les fonctions A_α *et* B_α, $\alpha=1,2$ *sont associées à chaque variété* $\mathscr{C}_\alpha$.

Pour une variété $\mathscr{C}$, avec dim $\mathscr{C}=r$, nous avons obtenu (avec $\rho\in\mathbb{R}^+$) :

$$A(\rho)=\rho^{-r}\int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}}\theta(\rho-\|x-x'\|)\frac{1}{r!}(dX_r.dX'_r) \tag{8}$$

et :

$$B(\rho)=\delta_{2r+1,n}\,\rho^{(n-1)/2}\int_{u\in S^{n-1}} I(\mathscr{C},\tau_{\rho u}\mathscr{C})\,du \tag{9}$$

($\delta_{2r+1,n}$ = symbole de Kronecker).

On remarque que les supports de A et B sont inclus dans l'intervalle : $\rho\in[0,$ diamètre $\mathscr{C}]$. Pour $r=1$, (8) équivaut à (3) ([3], [4]). La fonction A contient le *produit scalaire ordonné* $(dX_r.dX'_r)$ des formes volumes (6) de $\mathscr{C}$ en x et x' avec : $\|x-x'\|<\rho$ (2). Parmi les propriétés de A, on a $A(0)=(S_{r-1}/r)\,S$ où S est le r-volume total de la variété $\mathscr{C}$. Pour la sphère S^r de rayon R, A s'écrit :

$$A(\rho)=\frac{S_{r-1}}{r}S_r R^r(1-\rho^2/4R^2)^{r/2}\quad(\rho\leqslant 2R).$$

La fonction B (9) généralise (4). Le nombre d'enlacement de $\mathscr{C}$ et de ses translatées $\tau\mathscr{C}$, et donc B elle-même, ne sont définis que pour 2 dim $\mathscr{C} = n-1$, ce qui requiert un *n impair*. A cause de la propriété de symétrie de (5) : $I_{12} = (-1)^{rs+1} I_{21}$, on a identiquement pour (9) : $B = (-1)^{r^2+1} B$. *La fonction* B *n'est non nulle que si* $r = \dim \mathscr{C}$ *est impair, et finalement si :* dim $\mathscr{C} = 2q+1$, $q \in \mathbb{N}$ et $n = 4q+3$.

La preuve du théorème 1 fera l'objet d'une publication plus détaillée. Comme en référence [4] on prouve d'abord que $\mathscr{J}$ se factorise en $\mathscr{J} = \int_{\mathbb{R}^*} dz \operatorname{tr}[\mathbf{C}_1(z)\,\mathbf{C}_2(-z)]$ où $\mathbf{C}_\alpha$ est un tenseur caractéristique, associé à la variété $\mathscr{C}_\alpha$ et possédant $n-1$ indices i_a, $a = 1, \ldots, n-1$, à valeurs dans $1, \ldots, n$ ([3]). Avant la moyenne sur les rotations des variétés, chaque tenseur **C** dépend de la position angulaire de $\mathscr{C}$ dans l'espace et $\mathscr{J}$ est la moyenne sur les translations z. Après rotation isotrope de $\mathscr{C}$, **C** dépend de z uniquement. En utilisant les symétries et les divergences vectorielles du tenseur $\mathbf{C}(z)$, nous montrons par la théorie des groupes que C se décompose sur une base de deux tenseurs, dont les coefficients sont les fonctions $A(\rho)$ et $B(\rho)$, avec $\rho = \|z\|$. (7) s'ensuit.

Enlacements de N variétés. – Considérons N variétés fermées ordonnées $\mathscr{C}_\alpha$, $\alpha = 1, \ldots, N$. Soit $I_{\alpha\alpha+1}$ le nombre d'enlacement de $\mathscr{C}_\alpha$ avec $\mathscr{C}_{\alpha+1}$ (4). Soit alors l'intégrale :

$$\mathscr{J}_N = \int \prod_{\alpha=1}^{N} I_{\alpha\alpha+1}(g_\alpha \mathscr{C}_\alpha, g_{\alpha+1}\mathscr{C}_{\alpha+1})\, d\mathbf{g}, \qquad \mathbf{g} \in 1 \times \mathscr{G}_2 \times \ldots \times \mathscr{G}_N, \tag{10}$$

où $N+1 \equiv 1$. L'intégrale porte sur le groupe produit des $N-1$ déplacements relatifs g_α. L'intégrand est non nul si les variétés ordonnées forment une chaîne fermée. $\mathscr{J}_N$ généralise (1) et se factorise dans l'espace de Fourier :

Théorème. – *L'intégrale* $\mathscr{J}_N$ *du produit cyclique des nombres d'enlacements successifs de* N *variétés fermées, de dimensions alternées r et s, sur le groupe des déplacements, se factorise en :*

$$\mathscr{J}_N = j \int_0^\infty dp\; p^{n-1}\, P_{\text{pair}}(p); \qquad j = \frac{S_{n-1}}{(2\pi)^n} \frac{(n-1)!}{r!\,s!}, \tag{11}$$

P_{pair} *est la partie paire en* ε *du produit :*

$$P \equiv \prod_{\alpha=1}^{N} (\varepsilon A_\alpha[p] + B_\alpha[p]) \equiv P_{\text{pair}} + \varepsilon P_{\text{impair}}, \tag{12}$$

calculé avec la règle : $\varepsilon^2 = (-1)^{rs+1}$. A_α *et* B_α *sont les fonctions caractéristiques de la variété* $\mathscr{C}_\alpha$ *dans l'espace de Fourier.*

$A[p]$ et $B[p]$ sont reliées par transformée de Fourier aux fonctions (8) et (9). p est ici une variable de « moment », conjuguée de la variable de « longueur » ρ. Pour $N = 2$, on avait factorisé en (7) $\mathscr{J}$ dans l'espace direct. Pour $N > 2$, la factorisation en intégrale simple se fait nécessairement dans l'espace de Fourier. Les formes les plus simples de A et B sont données par :

$$A[p] = \frac{(n-1-r)!}{(n-1)!}\, p^{-1} \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} \int_{u\in S^{n-1}} e^{ipu.(x-x')} \frac{du}{S_{n-1}} (dX_r . dX'_r), \tag{13}$$

$$B[p] = \frac{1}{n!}\delta_{2r+1,n} \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} \int_{u\in S^{n-1}} e^{ipu.(x-x')} \frac{du}{S_{n+1}} \times \det(x-x', dX_r, dX'_r). \tag{14}$$

Les intégrales angulaires ci-dessus s'expriment respectivement avec les fonctions de Bessel de première espèce $J_{n/2-1}$ et $J_{n/2}$. Ici encore B n'existe et ne diffère de zéro que si $r=\dim \mathscr{C}=2q+1$ avec $n=4q+3$.

Remarques. – Les dimensions des N variétés ordonnées sont alternativement r et s, avec $r+s=n-1$. Si r et s diffèrent, alors $r, s\neq(n-1)/2$, et donc : $\forall\alpha, B_\alpha\equiv 0$. Alors : $P=\varepsilon^N\prod_{\alpha=1}^{N} A_\alpha$ et P_{pair} n'est bien non nul que pour N pair. Le produit (12) n'est complet que pour : $\forall\alpha$, $\dim \mathscr{C}_\alpha=(n-1)/2$. Alors N peut être quelconque.

La partie impaire du produit (12) peut aussi être interprétée. Elle donne la factorisation d'autres intégrales, contenant les *inductances mutuelles* entre variétés fermées (qui généralisent dans $\mathbb{R}^n$ les inductances entre courbes fermées de l'électromagnétisme) ou encore les *contacts* entre variétés [4]. Une étude plus complète sera publiée ultérieurement.

J'ai eu d'intéressantes discussions avec M. Gaudin du D.Ph.T.

(1) Dans le cas général de $\mathbb{R}^n$, la mesure sur le groupe est $dg=dt(d\mathcal{C}/\Omega)$, où $t\in\mathbb{R}^n$ (translation) et où $\mathcal{C}$ est l'ensemble des angles d'Euler d'un solide dans $\mathbb{R}^n$, Ω étant leur volume $\Omega=\int d\mathcal{C}$.

(2) D'après (6), on a, pour une paramétrisation v_a, $a=1,\ldots,r$, de $\mathscr{C}$:

$$\frac{1}{r!}dX_r.dX'_r=\det_{a,b}\left(\frac{\partial x}{\partial v_a}.\frac{\partial x'}{\partial v'_b}\right)(dv_1\wedge\ldots\wedge dv_r)(dv'_1\wedge\ldots\wedge dv'_r).$$

Le déterminant est, comme il se doit, invariant par rotation.

(3) La trace représente la contraction d'indices $C_1^{i_1\ldots i_{n-1}}C_2^{i_1\ldots i_{n-1}}$.

(4) Leurs dimensions doivent être *alternativement* égales à r et s avec $r+s=n-1$, pour que tous les nombres $I_{\alpha\alpha+1}$ soient définis. Si $r\neq s$, N doit être pair.

(*) Reçue le 15 juillet 1981, acceptée le 2 novembre 1981.

[1] C. F. Gauss, *Œuvres complètes*, 5, Königliche Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1867, p. 605.

[2] W. F. Pohl, à paraître dans *International Symposium in Honour of N. H. Kuiper*, Utrecht, 1980 (*Lecture Notes in Mathematics*, Springer-Verlag).

[3] J. des Cloizeaux et R. Ball, *Comm. in Math. Phys.*, 80, 1981, p. 543.

[4] B. Duplantier, *Comm. in Math. Phys.*, 82, 1981, p. 41.

[5] R. Langevin, correspondance privée.

[6] P. Alexandroff et H. Hopf, *Topologie*, I, Berlin, Springer, 1935.

Service de Physique théorique, D.Ph.T., C.E.N. de Saclay,
91191 *Gif-sur-Yvette Cedex.*

ARTICLE 7

LINKING NUMBERS OF CLOSED MANIFOLDS AT RANDOM IN $\mathbb{R}^n$, INDUCTANCES AND CONTACTS

Commun. Math. Phys. 85, 221–264 (1982)

Communications in Mathematical Physics
© Springer-Verlag 1982

Linking Numbers of Closed Manifolds at Random in $\mathbb{R}^n$, Inductances and Contacts

Bertrand Duplantier

Service de Physique Theorique, Division de la Physique, CEN-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Abstract. We give here new results of topology and integral geometry concerning the Gauss linking number I of closed manifolds in n-dimensional space. The rigid manifolds have arbitrary shapes and dimensions, and are statistically at random positions in $\mathbb{R}^n$. Generalizing Pohl's work, for two closed manifolds $\mathscr{C}_1^r$, $\mathscr{C}_2^s$, of respective dimensions r and s, with $0 \leqq r \leqq n-1$, and $r+s+1=n$, we consider the "kinematic linking integral" $\mathscr{I} = \langle \int I^2(\mathbf{x}, \mathcal{O}) d^n x \rangle$, of the square linking number I of $\mathscr{C}_1^r$ and $\mathscr{C}_2^s$, over the group of Euclidean motions of one manifold (translations $\mathbf{x}$, rotations $\mathcal{O}$). Introducing a new tensorial method, and using group theory, we show quite generally that $\mathscr{I} = \text{num. fact.} \int_0^\infty d\varrho [\mathscr{A}_1(\varrho)\mathscr{A}_2(\varrho) + \delta_{r,s}\mathscr{B}_1(\varrho)\mathscr{B}_2(\varrho)]$, where ϱ is a length variable and where $\mathscr{A}_\alpha$, $\mathscr{B}_\alpha (\alpha = 1, 2)$ are characteristic functions associated with the manifold $\mathscr{C}_\alpha$ only. We study functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ of a manifold $\mathscr{C}^r$, of dimension r, in all cases $0 \leqq r \leqq n-1$. $\mathscr{A}$ always exists. $\mathscr{A}(0)$ gives $\mathscr{C}$'s area, whereas $\int_0^\infty \mathscr{A}(\varrho) d\varrho$ equals the interior volume of a hypersurface $\mathscr{C}$. $\mathscr{B}$ is found to exist and not to vanish only if $2 \dim \mathscr{C} + 1 = n$ and $n = 3 + 4q = 3, 7, 11 \ldots$ $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ are explicitly calculated for segments and r-spheres S^r. As an application the topological excluded volume of a gas of nonlinked spheres S^r moving in $\mathbb{R}^{2r+1}$ is calculated. We generalize to N manifolds $\mathscr{C}_\alpha$, $\alpha = 1, \ldots, N$, linked successively to each other and forming a ring. The cyclic product of their linking numbers is integrated over the group of motions of the manifolds. It is shown to factorize completely in Fourier space, with special algebraic rules, over the set of $2N$ characteristic functions $\mathscr{A}_\alpha$, $\mathscr{B}_\alpha$, associated with the $\mathscr{C}_\alpha$'s. The same algebra of characteristic functions is shown to describe a larger class of topology and electromagnetism properties: a new theorem is given for a family of Euclidean group integrals involving the random linking numbers, mutual inductances and contact distributions of N manifolds.

0010-3616/82/0085/0221/$08.80

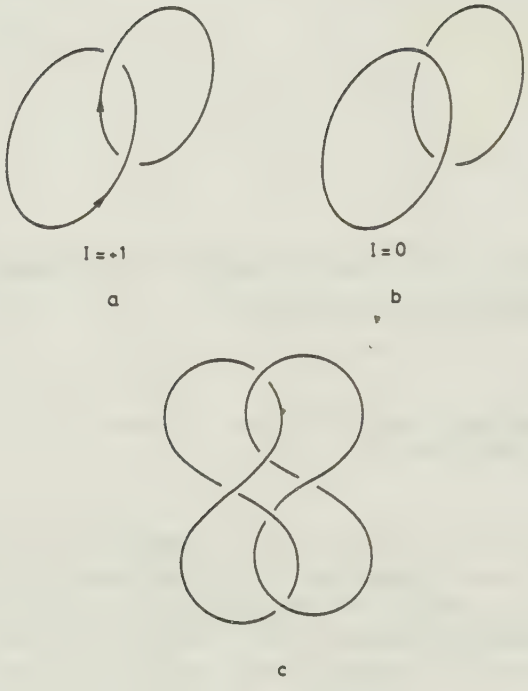


Fig. 1a–c. Linking number I of two closed curves in $\mathbb{R}^3$; **a** $I=+1$ because each curve crosses the interior surface of the other from the negative to the positive side; **b** two unlinked curves; **c** the two "eights" are topologically linked, nevertheless $I=0$ (taken from [5])

1. Introduction

1.1. General Background

Topological constraints can exist in a statistical system and bring in new physical effects [1]. An example can be found in polymer theory. A set of closed polymer rings not linked together have a phase space restricted by that topological constraint, and the osmotic pressure deviates from that of an ideal solution [2]. Topology of links and topological invariants involve very interesting mathematical problems. In this article, we study remarkable integral properties of the Gauss linking numbers of manifolds in $\mathbb{R}^n$. The Gauss linking number I of two closed manifolds is a topological invariant counting the number of times one closed manifold winds around the other one, both being oriented. Figure 1 gives examples of linking numbers of curves in $\mathbb{R}^3$. Two curves can be topologically linked, their algebraic linking number being nevertheless equal to zero (Fig. 1c). The analytic formula for I was given by Gauss [3, 4]

$$I=\frac{1}{4\pi}\int_{\mathscr{C}_1\times\mathscr{C}_2}\left(\nabla_g\frac{1}{\|\mathbf{f}-\mathbf{g}\|},d\mathbf{f},d\mathbf{g}\right), \tag{1.1}$$

where $\mathbf{f}$ and $\mathbf{g}$ stand for the positions in $\mathbb{R}^3$ of two generic points on $\mathscr{C}_1$ and $\mathscr{C}_2$ respectively, and where $d\mathbf{f}$, $d\mathbf{g}$ are the corresponding differential vectors along the

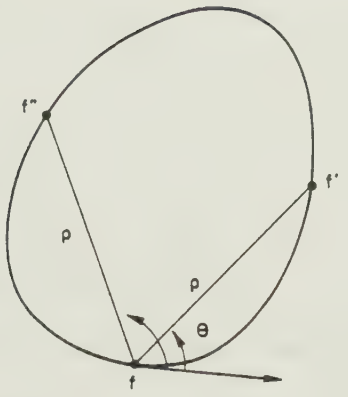


Fig. 2. Cords of length ϱ contributing to $\mathscr{A}(\varrho)$

oriented curves. ∇_g represents the gradient with respect to point **g**. As indicated by Maxwell [5], Gauss' formula is closely related to electromagnetism: "It was the discovery by Gauss of this very integral, expressing the work done on a magnetic pole while describing a closed curve in presence of a closed electric current, and indicating the geometrical connexion between the two closed curves, that led him to lament the small progress made in the Geometry of Position since the time of Leibnitz, Euler and Vandermonde...." A general Gauss' formula exists for closed manifolds embedded in $\mathbb{R}^n$ [4] (Sect. 2). A quite interesting mathematical property of the linking number of curves in space has been very recently discovered by Pohl [6]. He considered the integral

$$\mathscr{I} = \left\langle \int_{\mathbb{R}^3} I^2(\mathbf{x}, \mathscr{O}) d^3x \right\rangle \quad . \tag{1.2}$$

of I^2 over the translations **x** and the rotations $\mathscr{O}$ of one *rigid* curve with respect to the other. One notices that, for two plane convex curves, $I = \begin{cases} 0 \\ \pm 1 \end{cases}$ and $\mathscr{I} = V$, where V is the *topological excluded volume* between the two unlinked curves. For nonplane curves $\mathscr{I}$ gives only a approximation of V. Pohl proved that for two plane convex curves $\mathscr{C}_1$ and $\mathscr{C}_2$, $\mathscr{I}$ can be transformed into a single integral

$$\mathscr{I} = \frac{1}{8\pi} \int_0^\infty \mathscr{A}_1(\varrho) \mathscr{A}_2(\varrho) d\varrho \,, \tag{1.3}$$

where ϱ is a variable having the dimension of a length. The $\mathscr{A}$'s are functions characteristic of each manifold respectively. For a given curve $\mathscr{C}$ the $\mathscr{A}$ function reads [6]:

$$\mathscr{A}(\varrho) = \int ds |\cos\theta| \,, \tag{1.4}$$

where s is the curvilinear abscissa of a point f along $\mathscr{C}$; θ is the angle between the tangent vector at f and the points f' on $\mathscr{C}$ such that $\|\mathbf{f} - \mathbf{f}'\| = \varrho$ (Fig. 2).

Pohl's theorem was generalized recently to nonplane closed curves in $\mathbb{R}^3$ by Des Cloizeaux and Ball [7], and by Duplantier [8], using various methods. For each nonplane curve, besides $\mathscr{A}$, a second characteristic function $\mathscr{B}$ appears, which

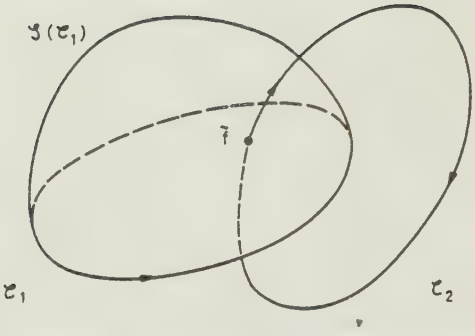


Fig. 3. The manifold $\mathcal{C}_2$ crosses the Seifert manifold $\mathcal{S}(\mathcal{C}_1)$ at discrete points $\tilde{f}$

modifies (1.3). New further generalizations of Pohl's theorem were also found by the author [8]. For a set of N curves, the cyclic product $I_{12}I_{23}...I_{N1}$ was integrated over the group of rigid motions of the curves. It was shown to *factorize* over a special algebra involving the characteristic functions $\mathcal{A}$ and $\mathcal{B}$, associated with each curve separately. Besides linking numbers, mutual inductances and contact distributions were also studied [8].

The aim of this article is to study quite generally the linking numbers of closed manifolds in $\mathbb{R}^n$, and their linking integrals similar to (1.2). It is quite general because the dimensions of the manifolds can be arbitrary, going from zero dimensional set of points to hypersurfaces in $\mathbb{R}^n$. We give a set of factorization theorems, similar to Pohl's theorem (1.3). Because of the factorization property [see (1.3)], these theorems yield a solution to the further problems of averaging over the deformations of the manifolds. For a given statistical weight, one has simply to average the characteristic functions *independently*. For proving these theorems, we introduce a new mathematical object, characteristic of a manifold, its inductance tensor Γ (Sect. 3), in terms of which all quantities can be expressed. We believe this tensor to be quite basic for such studies of integral geometry. The linking integrals of two manifolds and of multiple manifolds are studied. Mutual inductances and contacts are also treated. Topology, potential theory and electromagnetism in $\mathbb{R}^n$ are used here. Some results have been recently published elsewhere [10].

1.2. Linking Numbers in $\mathbb{R}^n$

Consider two orientable differentiable manifolds $\mathcal{C}^r_1$ and $\mathcal{C}^s_2$, of dimensions r and s, embedded in $\mathbb{R}^n$. They are given by parametric equations in $\mathbb{R}^n$:

$$\begin{matrix} f \in \mathcal{C}^r_1 \,;\, \mathbf{f} : f_i(u_1, \ldots, u_r) \\ g \in \mathcal{C}^s_2 \,;\, \mathbf{g} : g_i(v_1, \ldots, v_s) \end{matrix} \qquad i = 1, \ldots, n, \tag{1.5}$$

where the u_a, $a = 1, \ldots, r$; v_b, $b = 1, \ldots, s$ are parameters, and $\mathbf{f}$, $\mathbf{g}$ are differentiable. The orientations are given by the natural orders $a = 1, \ldots, r$ and $b = 1, \ldots, s$. The manifolds are *closed*, i.e. they have no boundary $\partial : \partial \mathcal{C} = 0$. For a closed and orientable manifold $\mathcal{C}^r_1$, there exists a Seifert manifold $\mathcal{S}(\mathcal{C}^r_1)$, the boundary of which is $\mathcal{C}^r_1$ (Fig. 3). The dimension of $\mathcal{S}(\mathcal{C}^r_1)$ is $r+1$, and its points $\tilde{f}$ are given by

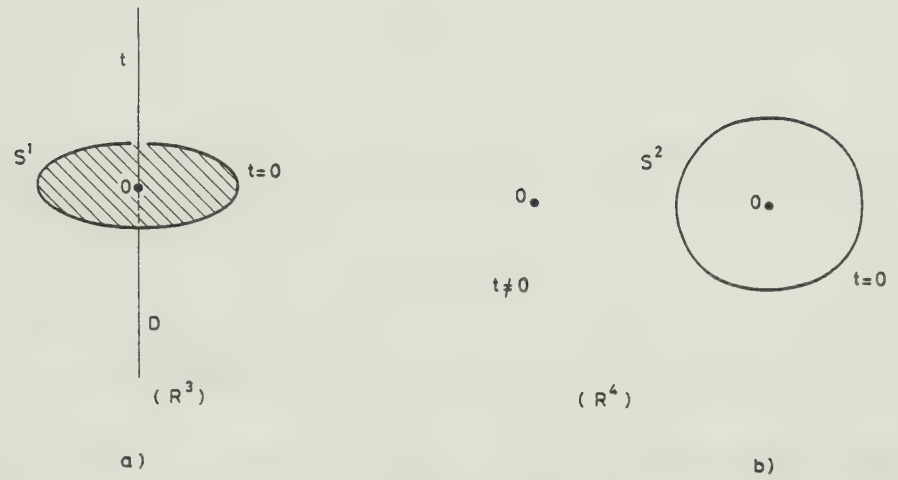


Fig. 4. **a** The straight line $D(x, y=0, t\in\mathbb{R})$ and the circle $S^1(x^2+y^2=1, t=0)$ are linked in $\mathbb{R}^3$; and **b** the corresponding situation in $\mathbb{R}^4$. The line $(x, y, z=0, t\in\mathbb{R})$ and the sphere $S^2(x^2+y^2+z^2=1, t=0)$ form a link in $\mathbb{R}^4$

parametric coordinates $\tilde{\mathbf{f}}(w_1, \ldots, w_{r+1})$, such that $\mathscr{S}(\mathscr{C}_1^r)$ is coherently oriented with respect to its boundary $\mathscr{C}_1^r$ [11]. We suppose that the dimensions of $\mathscr{C}_1^r$ and $\mathscr{C}_2^s$ satisfy

$$r+s+1=n. \tag{1.6}$$

Then the intersection $\mathscr{S}(\mathscr{C}_1^r)\cap\mathscr{C}_2^s$ is a set of points P, possibly empty. The linking number of $\mathscr{C}_1^r$ with $\mathscr{C}_2^s$ is defined by

$$I_{12}=\sum_{P\in\mathscr{S}(\mathscr{C}_1^r)\cap\mathscr{C}_2^s}\varepsilon(P), \tag{1.7}$$

where $\varepsilon(P)=\pm 1$ is the orientation of the local basis of $\mathbb{R}^n$

$$\{\partial\tilde{\mathbf{f}}/\partial w_1, \ldots, \partial\tilde{\mathbf{f}}/\partial w_{r+1}, \partial\mathbf{g}/\partial v_1, \ldots, \partial\mathbf{g}/\partial v_s\}$$

with respect to a canonical basis. I_{12} is a relative integer, topologically invariant. A simple example in $\mathbb{R}^4$ is given in Fig. 4.

1.3. Summary

In Sect. 2, generalizing to $\mathbb{R}^n$, we consider the "kinematic linking integral"

$$\mathscr{I}=\langle\int I^2(\mathbf{x}, \mathscr{O})d^n x\rangle \tag{1.8}$$

over the group of relative rigid motions $(\mathbf{x}, \mathscr{O})$ of two manifolds. Using a generalized Gauss' integral formula for the linking number, we introduce a tensorial formalism, which enables us to calculate (1.8). We introduced the same formalism in [8] in the simpler case of curves in $\mathbb{R}^3$.

Section 3 deals with the properties of the "inductance tensor" of a manifold. It is calculated with the help of group theory [12]. In Sect. 4, $\mathscr{I}$ (1.8) for two manifolds is calculated explicitly. We prove that two characteristic functions $\mathscr{A}$

and $\mathscr{B}$ exist for each manifold, in terms of which (1.8) can be "factorized." The end of Sect. 4 is devoted to the geometrical properties of the functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$.

Section 5 is concerned with the calculation of the "kinematic linking integral" of multiple manifolds, which generalizes (1.8). We use the Fourier space and study the characteristic functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ in the momentum representation. We give a general *factorization theorem* for the multiple linking integral.

Section 6 deals with a further generalization. For manifolds having the same dimension, we define the mutual inductance M [13] and the contact distribution C. Both M and C are related to linking number I via potential theory. We consider cyclic products containing either the linking numbers I, or the inductances M or the contacts C of the successive manifolds. A general factorization theorem gives the integral of these products on the group of motions of the manifolds.

Finally, in Sect. 7, some particular geometrical cases are studied. We calculate the $\mathscr{A}$ function of a zero dimensional manifold made of two points, and the $\mathscr{A}$ function of the r-sphere S^r. We finally compute the topological second virial coefficient of a set of r-spheres S^r moving in $\mathbb{R}^{2r+1}$.

2. Linking Numbers and Euclidean Group of Motion

2.1. Gauss' Integral

The algebraic linking number (1.7) in $\mathbb{R}^n$, is given by the Gauss' integral, for $n \geqq 1$:

$$I(\mathscr{C}_1, \mathscr{C}_2) = (S_{n-1}(n-2)r!\,s!)^{-1} \int_{\mathscr{C}_1 \times \mathscr{C}_2} \det(\nabla_g \|\mathbf{f}-\mathbf{g}\|^{-(n-2)}, d\mathscr{F}_r, d\mathscr{G}_s), \quad (2.1)$$

where $f \in \mathscr{C}_1$, $g \in \mathscr{C}_2$, and where $\| \ \|$ denotes the Euclidean norm [1]. S_{n-1} is the area of the unit sphere S^{n-1} of $\mathbb{R}^n$

$$S_{n-1} = 2\pi^{n/2}/\Gamma(n/2); \quad (2.2)$$

$d\mathscr{F}_r$ is the *r-volume form* associated with manifold $\mathscr{C}_1$ at point $\mathbf{f}$ [11]:

$$d\mathscr{F}_r|_{i_1 \ldots i_r} = df_{i_1} \wedge \ldots \wedge df_{i_r}. \quad (2.3)$$

This tensorial r-volume form possesses r indices i_a, $a = 1, \ldots, r$, taking their values in the set $\{1, \ldots, n\}$. The s-volume form $d\mathscr{G}_s$ is defined in the same way at point g of manifold $\mathscr{C}_2$. Equation (2.1) reads explicitly

$$I(\mathscr{C}_1, \mathscr{C}_2) = [S_{n-1}(n-2)r!\,s!]^{-1} \int_{\mathscr{C}_1 \times \mathscr{C}_2} \varepsilon^{i_1 \ldots i_r j_1 \ldots j_s} \frac{\partial}{\partial g_l} \frac{1}{\|\mathbf{f}-\mathbf{g}\|^{n-2}} (df_{i_1} \wedge \ldots \wedge df_{i_r}) \cdot (dg_{j_1} \wedge \ldots \wedge dg_{j_s}), \quad (2.4)$$

where ε represents the *totally antisymmetric tensor of rank n* in $\mathbb{R}^n$:

$$\varepsilon^{\sigma(1) \ldots \sigma(n)} = \varepsilon(\sigma)$$

for any permutation σ of $\{1, \ldots, n\}$, its signature being $\varepsilon(\sigma)$. Otherwise, as soon as two indices coincide: $\varepsilon^{i \ldots i \ldots} \equiv 0$. The identity of the Gauss' integral (2.4) with the

1 Expanding the gradient ∇_g shows that (2.1) is also defined for $n = 2$

linking number (1.7) is proved in Appendix A. Owing to (2.4), the linking number I satisfies

$$I_{12}=(-1)^{rs+1}I_{21}. \tag{2.5}$$

Equation (2.1) gives the intrinsic formula for the Gauss linking number. For a particular parametrization (1.5) of the manifolds, we have, according to the theory of differential exterior calculus [11]:

$$d\mathscr{F}_r|_{i_1,\ldots,i_r}=\frac{D(f_{i_1},\ldots,f_{i_r})}{D(u_1,\ldots,u_r)}du_1\wedge\ldots\wedge du_r, \tag{2.6}$$

$\frac{D(f\ldots)}{D(u\ldots)}$ being the partial Jacobian of coordinates f_{i_a} with respect to parameters $u_{a'}$, with $a,a'=1,\ldots,r$.

It will be very convenient in the following to use the generalized Kronecker delta tensor, defined as the $r\times r$ determinant [14]:

$$\delta^{l_1\ldots l_r}_{i_1\ldots i_r}=\begin{vmatrix}\delta^{l_1}_{i_1} & \delta^{l_1}_{i_2}\ldots & \delta^{l_1}_{i_r}\\ \delta^{l_2}_{i_1} & & \vdots\\ \vdots & & \\ \delta^{l_r}_{i_1} & \ldots\ldots & \delta^{l_r}_{i_r}\end{vmatrix}. \tag{2.7}$$

The tensor (2.7) possesses an equal number of indices i_a, l_a with $a=1,\ldots,r$, taking their values in $\mathbb{R}^n$ in $\{1,\ldots,n\}$. The tensor (2.7) is obviously *skew-symmetric* under interchange of any two of the indices of the set $I=\{i_1,\ldots,i_r\}$ and under interchange of any two of the indices of the set $L=\{l_1,\ldots,l_r\}$. Furthermore δ differs from zero only if the sets I and L are identical, up to a permutation. For any totally *skew-symmetric* quantity $A_{l_1\ldots l_r}$, depending on r indices

$$\delta^{l_1\ldots l_r}_{i_1\ldots i_r}A_{l_1\ldots l_r}=r!\,A_{i_1\ldots i_r}. \tag{2.8}$$

The partial traces of tensor δ are equal to

$$\delta^{l_1\ldots l_t h_{t+1}\ldots h_r}_{i_1\ldots i_t h_{t+1}\ldots h_r}=\frac{(n-t)!}{(n-r)!}\delta^{l_1\ldots l_t}_{i_1\ldots i_t}, \tag{2.9}$$

where repeated indices h_a are summed over. Using (2.7), the Jacobian (2.6) reads

$$d\mathscr{F}_r|_{i_1\ldots i_r}=\delta^{l_1\ldots l_r}_{i_1\ldots i_r}\frac{\partial f_{l_1}}{\partial u_1}\ldots\frac{\partial f_{l_r}}{\partial u_r}(du_1\wedge\ldots\wedge du_r). \tag{2.10}$$

Substitution of (2.10) into (2.4) and use of property (2.8) finally give a parametric expression of the linking number:

$$I_{12}=(S_{n-1})^{-1}\int\det\left(\frac{\mathbf{f}-\mathbf{g}}{\|\mathbf{f}-\mathbf{g}\|^n},\frac{\partial\mathbf{f}}{\partial u_1},\ldots,\frac{\partial\mathbf{f}}{\partial u_r},\frac{\partial\mathbf{g}}{\partial v_1},\ldots,\frac{\partial\mathbf{g}}{\partial v_s}\right)du_1\ldots du_r dv_1\ldots dv_s$$

in agreement with that of [4]. However, it will be more convenient in the following to use differential exterior calculus and the intrinsic Gauss' integral (2.1). To

facilitate calculations, we define the tensor

$$\varepsilon_{sr}(\mathbf{x})|_{j_1\dots j_s,i_1\dots i_r}=\frac{1}{s!}x_l\varepsilon^{li_1\dots i_rj_1\dots j_s} \tag{2.11}$$

which depends on one vector $\mathbf{x}$ of $\mathbb{R}^n$ and bears r free *right* indices i_a, and s free *left* indices j_b. One notices the conventional inversion of order for s and r between the two sides of Eq. (2.11). Owing to (2.11), the Gauss' integral (2.4) reads:

$$I_{12}=[S_{n-1}(n-2)r!]^{-1}\int_{\mathscr{C}_1\times\mathscr{C}_2}[d\mathscr{G}_s\cdot\varepsilon_{sr}(V_g)\cdot d\mathscr{F}_r]\frac{1}{\|\mathbf{f}-\mathbf{g}\|^{n-2}}, \tag{2.12}$$

where the dots represent the *ordered contractions* of the r indices of the volume form $d\mathscr{F}_r$ with the r right indices of ε_{sr}, and the contraction of the s indices of $d\mathscr{G}_s$ with the s left indices of ε_{sr}[2].

2.2. *Euclidean Group of Motions and Kinematic Integrals*

Consider first a manifold $\mathscr{C}$ in $\mathbb{R}^n$ as a rigid body. The position in $\mathbb{R}^n$ of $\mathscr{C}$ is defined by that of an origin O on $\mathscr{C}$ and by the set of the Euler angles $\mathscr{O}$ of $\mathscr{C}$. Let Ω_n be the measure of the group of rotations of a solid in $\mathbb{R}^n$:

$$\Omega_n\equiv\int d\mathscr{O}. \tag{2.13}$$

The angular position $\mathscr{O}$ of $\mathscr{C}$ in $\mathbb{R}^n$ is completely defined by the choice of an axis rigidly attached to $\mathscr{C}$, and by the rotation of this solid $\mathscr{C}$ in a hyperplane of dimension $n-1$ around the axis. Thus we have $\Omega_n=S_{n-1}\Omega_{n-1}$, where S_{n-1} is the area of the unit sphere in $\mathbb{R}^n$, and

$$\Omega_n=S_{n-1}S_{n-2}\dots S_1. \tag{2.14}$$

In particular, for $n=3$: $\Omega_3=S_2S_1=8\pi^2$. The linking number of two manifolds $\mathscr{C}_1$ and $\mathscr{C}_2$ depends on the translation vector $\mathbf{x}=O_1O_2$ joining the two origins O_1 and O_2 of $\mathscr{C}_1$ and $\mathscr{C}_2$, and on the relative angular position $\mathscr{O}$ of $\mathscr{C}_2$ with respect to $\mathscr{C}_1$. It writes $I_{12}(\mathbf{x},\mathscr{O})$. Generalizing the work of W. Pohl, we define the "kinematic linking integral" $\mathscr{I}$

$$\mathscr{I}(\mathscr{C}_1,\mathscr{C}_2)=\left\langle\int_{\mathbb{R}^n}d^n\mathbf{x}I_{12}(\mathbf{x},\mathscr{O})I_{21}(-\mathbf{x},\mathscr{O})\right\rangle, \tag{2.15}$$

where the brackets represent the average over the set of angular orientations $\mathscr{O}$:

$$\langle(\dots)\rangle\equiv\int\frac{d\mathscr{O}}{\Omega_n}(\dots). \tag{2.16}$$

This integral reads also, owing to (2.5)

$$\mathscr{I}=(-1)^{rs+1}\left\langle\int_{\mathbb{R}^n}d^n\mathbf{x}I^2(\mathbf{x},\mathscr{O})\right\rangle, \tag{2.17}$$

where $I=|I_{12}|$.

---

2 One has explicitly:

$$d\mathscr{G}_s\cdot\varepsilon_{sr}(\mathbf{x})\cdot d\mathscr{F}_r=\frac{1}{s!}x_l\varepsilon^{li_1\dots i_rj_1\dots j_s}d\mathscr{F}_r|_{i_1\dots i_r}d\mathscr{G}_s|_{j_1\dots j_s}$$

Successive Links of N Manifolds. Consider now a set of N differentiable and orientable closed manifolds in $\mathbb{R}^n$:

$$\{\mathscr{C}_\alpha, \alpha = 1, \ldots, N\}.$$

This set is ordered. Let us define $I_{\alpha\alpha+1}$ as the linking number of two successive manifolds $\mathscr{C}_\alpha$, $\mathscr{C}_{\alpha+1}$. By convention we set for $\alpha = N$:

$$I_{NN+1} \equiv I_{N1}.$$

The linking number of manifolds $\mathscr{C}_\alpha$ and $\mathscr{C}_{\alpha+1}$ can be defined only if $\dim\mathscr{C}_\alpha + \dim\mathscr{C}_{\alpha+1} = n-1$. Thus, if we denote by r the dimension of the first manifold $\mathscr{C}_1$, and set $s = n-1-r$, we must have the sequence of dimensions:

$$\begin{aligned} &\dim\mathscr{C}_{2\beta-1} = r, \\ &\dim\mathscr{C}_{2\beta} = s. \end{aligned} \tag{2.18}$$

Two different cases therefore appear.

a) $r \neq s$

The existence of the whole set $\{I_{\alpha\alpha+1}, \alpha = 1, \ldots, N\}$, together with condition (2.18) obviously requires the number N of manifolds $\mathscr{C}_\alpha$ to be *even.*

b) $r = s$

This case occurs if $r = s = n-1-r$, that is for:

$$n = 2r+1.$$

The dimension n of space is therefore *odd.* All $\mathscr{C}_\alpha$'s have the same dimension. N is arbitrary. This corresponds for instance to closed curves of dimension $r=1$ embedded in $\mathbb{R}^3$, the case considered in [6–8].

In the following, we shall denote the dimensions by r and s quite generally, and distinguish cases a) and b) only when necessary.

Let us write $\mathbf{x}_\alpha$ the vector joining the origin O_α of $\mathscr{C}_\alpha$ to origin $O_{\alpha+1}$ of $\mathscr{C}_{\alpha+1}$ (Fig. 5). The set of translation vectors $\mathbf{x}_\alpha$ forms a closed polygon:

$$\sum_{\alpha=1}^{N} \mathbf{x}_\alpha = 0. \tag{2.19}$$

Each linking number $I_{\alpha\alpha+1}(\mathbf{x}_\alpha, \mathcal{O}_\alpha)$ also depends on the set $\mathcal{O}_\alpha$ of Euler angles of $\mathscr{C}_{\alpha+1}$ with respect to $\mathscr{C}_\alpha$. The kinematic linking integral $\mathscr{I}$ of an ordered set of N closed manifolds is defined as

$$\mathscr{I}(\mathscr{C}_1, \ldots, \mathscr{C}_N) = \left\langle \int_{\mathbb{R}^n \times \ldots \times \mathbb{R}^n} d^n x_1 \ldots d^n x_N \delta\left(\sum_{\alpha=1}^{N} \mathbf{x}_\alpha\right) \prod_{\alpha=1}^{N} I_{\alpha\alpha+1}(\mathbf{x}_\alpha, \mathcal{O}_\alpha) \right\rangle, \tag{2.20}$$

where the brackets represent the average

$$\langle(\ldots)\rangle = (\Omega_n)^{-(N-1)} \int \prod_{\alpha=1}^{N-1} d\mathcal{O}_\alpha (\ldots). \tag{2.20a}$$

For $N=2$, (2.20) coincides with (2.15). Integral $\mathscr{I}$ represents a measure of the successive links made by N manifolds over the group of rigid motions of these manifolds. The integrand of (2.20) is nonvanishing only for the ring configurations

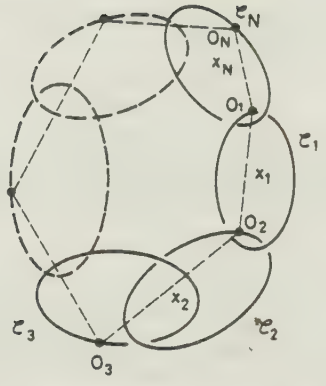


Fig. 5. N manifolds $\mathscr{C}_\alpha$, $\alpha = 1, \ldots, N$, successively linked to each other. The set of translation vectors $\mathbf{x}_\alpha$ forms a closed polygon: $\mathbf{x}_1 + \ldots + \mathbf{x}_N = 0$

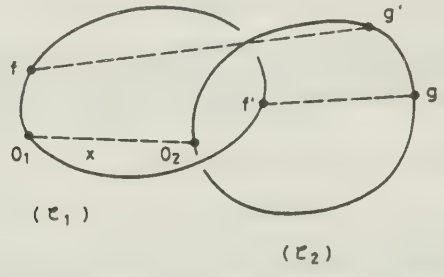


Fig. 6. The generic points on two manifolds used for calculating the square linking number $I^2(\mathbf{x})$, with $\mathbf{x} = O_1O_2$

of the N manifolds, in which all successive couples $\mathscr{C}_\alpha$, $\mathscr{C}_{\alpha+1}$ are linked (Fig. 5). We shall in the next sections show how linking integrals (2.15) and (2.20) can be "factorized" into a product of terms associated with each manifold.

2.3. Tensorial Factorization Method

We generalize here in $\mathbb{R}^n$ a method previously introduced for closed curves in $\mathbb{R}^3$ [8]. For the sake of simplicity, we make it explicit only for two manifolds, the extension to N manifolds being straightforward.

Replacing in (2.15) each linking number by a Gauss' integral gives

$$I_{12}(\mathbf{x}, \mathcal{O}) I_{21}(-\mathbf{x}, \mathcal{O}) = [S_{n-1}(n-2)]^{-2}(r!s!)^{-1} \int_{\mathscr{C}_1 \times \mathscr{C}_2} d\mathscr{G}'_s \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{sr}(\nabla_{g'}) \cdot d\mathscr{F}_r \frac{1}{\|\mathbf{f} - \mathbf{g}' - \mathbf{x}\|^{n-2}}$$
$$\cdot \int_{\mathscr{C}_2 \times \mathscr{C}_1} d\mathscr{F}'_r \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{rs}(\nabla_{f'}) \cdot d\mathscr{G}_s \frac{1}{\|\mathbf{g} - \mathbf{f}' + \mathbf{x}\|^{n-2}}, \tag{2.21}$$

where generic points (f, g') and (f', g) have been related to each other for building up linking numbers I_{12} and I_{21} respectively (Fig. 6). Here, vectors $\mathbf{f}$, $\mathbf{f}'$ measure positions with respect to the origin O_1, and $\mathbf{g}$, $\mathbf{g}'$ with respect to the origin O_2 (Fig. 6). Inserting (2.21) in integral (2.15), we use Fubini's theorem and exchange

the order of integrations over $(\mathscr{C}_1 \times \mathscr{C}_2, \mathscr{C}_2 \times \mathscr{C}_1)$ and $\mathbf{x}$. We then perform the change of variable $\mathbf{x} \to \mathbf{y}$:

$$\mathbf{x} = \mathbf{y} + \mathbf{f}' - \mathbf{g}'. \tag{2.22}$$

The Jacobian of this *local* change of variable trivially equals one. Then we have

$$\begin{aligned} \mathbf{f} - \mathbf{g}' - \mathbf{x} &= \mathbf{f} - \mathbf{f}' - \mathbf{y}, \\ \mathbf{g} - \mathbf{f}' + \mathbf{x} &= \mathbf{g} - \mathbf{g}' + \mathbf{y}. \end{aligned} \tag{2.23}$$

The gradient operators transform, according to (2.23), into:

$$\nabla_{g'} = \nabla_y, \nabla_{f'} = \nabla_{-y}. \tag{2.24}$$

We notice that the change of variable $\mathbf{x} \to \mathbf{y}$ has separated contributions of manifolds $\mathscr{C}_1$ and $\mathscr{C}_2$ in (2.23). It remains for us to factorize $\mathscr{C}_1$ and $\mathscr{C}_2$ in (2.21) with respect to their own differential volume-forms. We use the trivial algebraic identity:

$$(d\mathscr{G}'_s \cdot \varepsilon_{sr} \cdot d\mathscr{F}_r)(d\mathscr{F}'_r \cdot \varepsilon_{rs} \cdot d\mathscr{G}_s) = \mathrm{tr}[\{\varepsilon_{sr} \cdot (d\mathscr{F}_r \otimes d\mathscr{F}'_r)\}\{\varepsilon_{rs} \cdot (d\mathscr{G}_s \otimes d\mathscr{G}'_s)\}], \tag{2.25}$$

where the dots represent naturally the *ordered contraction* of adjacent sets of indices. The trace represents the ordered contraction of the external sets of s indices. Collecting Eqs. (2.22)–(2.25), we obtain for (2.15)

$$\mathscr{I} = \left\langle \int_{\mathbb{R}^n} d^n y I_{12} I_{21}[\mathbf{y}] \right\rangle, \tag{2.26}$$

where the integrand is the matricial trace

$$\begin{aligned} I_{12} I_{21}[\mathbf{y}] = [S_{n-1}(n-2)]^{-2}(r!s!)^{-1} \mathrm{tr} \left\{ \left[\int_{\mathscr{C}_1 \times \mathscr{C}_1} \varepsilon_{sr}(\nabla_y) \cdot (d\mathscr{F}_r \otimes d\mathscr{F}'_r) \frac{1}{\|\mathbf{f} - \mathbf{f}' - \mathbf{y}\|^{n-2}} \right] \right. \\ \left. \cdot \left[\int_{\mathscr{C}_2 \times \mathscr{C}_2} \varepsilon_{rs}(\nabla_{-y}) \cdot (d\mathscr{G}_s \otimes d\mathscr{G}'_s) \frac{1}{\|\mathbf{g} - \mathbf{g}' + \mathbf{y}\|^{n-2}} \right] \right\}. \end{aligned} \tag{2.27}$$

For a given manifold $\mathscr{C}$, of dimension r, we then define an associated tensor $\mathbf{C}$

$$\mathbf{C}(\mathbf{y}) = (S_{n-1}(n-2)r!)^{-1} \left\langle \int_{\mathscr{C} \times \mathscr{C}} \varepsilon_{sr}(\nabla_y) \cdot (d\mathscr{F}_r \otimes d\mathscr{F}'_r) \frac{1}{\|\mathbf{f} - \mathbf{f}' - \mathbf{y}\|^{n-2}} \right\rangle. \tag{2.28}$$

Here the brackets represent the angular average (2.16) over the rotation group of $\mathscr{C}$. Owing to Definition (2.11) (up to an exchange of r and s), tensor $\mathbf{C}$ reads, with explicit indices:

$$\begin{aligned} \mathbf{C}(\mathbf{y})|_{i_1 \ldots i_s, j_1 \ldots j_r} = [S_{n-1}(n-2)(r!)^2]^{-1} \left\langle \int_{\mathscr{C} \times \mathscr{C}} \varepsilon^{ll_1 \ldots l_r i_1 \ldots i_s} \frac{\partial}{\partial y_l} \frac{1}{\|\mathbf{f} - \mathbf{f}' - \mathbf{y}\|^{n-2}} \right. \\ \left. \cdot (df_{l_1} \wedge \ldots \wedge df_{l_r})(df'_{j_1} \wedge \ldots \wedge df'_{j_r}) \right\rangle. \end{aligned} \tag{2.29}$$

$\mathbf{C}$ appears clearly as a tensor of rank $s + r = n - 1$. For a manifold $\mathscr{C}$ of dimension r, $\mathbf{C}$ possesses r free indices i on the left and s indices j on the right. After the angular average over rotations of manifold $\mathscr{C}$, the tensor $\mathbf{C}$ *depends only on vector* $\mathbf{y}$.

Using Definition (2.28), integral $\mathcal{I}$ (2.26) finally reads

$$\mathcal{I} = \int_{\mathbb{R}^n} d^n y \, \mathrm{tr}[\mathbf{C}_1(\mathbf{y}) \cdot \mathbf{C}_2(-\mathbf{y})], \tag{2.30}$$

where tensors $\mathbf{C}_1$ and $\mathbf{C}_2$ are respectively associated with manifolds $\mathscr{C}_1$ and $\mathscr{C}_2$[3]. We have thus achieved a first factorization of the integrand of $\mathcal{I}$. This method can be applied to general integral (2.20). Integral (2.15) and (2.20) have indeed the same *cyclic* structure. The result is the following. To each manifold $\mathscr{C}_\alpha$ is attached its characteristic tensor $\mathbf{C}_\alpha(\mathbf{y}_\alpha)$. This tensor depends on an arbitrary external vector $\mathbf{y}_\alpha$ of $\mathbb{R}^n$. The cyclic linking integral $\mathcal{I}$ (2.20) can then be written as the generalized trace:

$$\mathcal{I}(\mathscr{C}_1, \ldots, \mathscr{C}_N) = \int_{\mathbb{R}^n \times \ldots \times \mathbb{R}^n} d^n y_1 \ldots d^n y_N \delta\left(\sum_{\alpha=1}^{N} \mathbf{y}_\alpha\right) \mathrm{tr}\left\{\prod_{\alpha=1}^{N} \mathbf{C}_\alpha(\mathbf{y}_\alpha)\right\}. \tag{2.31}$$

The set of vectors $\mathbf{y}_\alpha$ is obtained from the set of translation vectors $\mathbf{x}_\alpha$ by a local change of variable generalizing (2.22). We refer to [8] where a similar algebraic result was obtained for the successive links of N closed curves in $\mathbb{R}^3$.

We have now to calculate, for a given manifold, its characteristic tensor $\mathbf{C}$.

3. Characteristic Tensor of a Manifold

3.1. Definition and Properties

Let us write tensor $\mathbf{C}$ (2.29) in the form

$$\mathbf{C}(\mathbf{y}) = \varepsilon_{\pi r}(\nabla_y) \cdot \boldsymbol{\Gamma}(\mathbf{y}), \tag{3.1}$$

where *the characteristic tensor* $\boldsymbol{\Gamma}$ is defined by

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Gamma}(\mathbf{y}) &= a_0 \left\langle \int_{\mathscr{C} \times \mathscr{C}} \frac{d\mathscr{F}_r \otimes d\mathscr{F}'_r}{\|\mathbf{y} + \mathbf{f}' - \mathbf{f}\|^{n-2}} \right\rangle, \\ a_0 &= (S_{n-1}(n-2)r!)^{-1}. \end{aligned} \tag{3.2}$$

The tensor (3.2) generalizes to $\mathbb{R}^n$ a tensor previously introduced for closed curves in $\mathbb{R}^3$ [8]. In (3.2), $n=2$ is a special case for which the potential $\frac{1}{n-2}\|\mathbf{y}+\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|^{-(n-2)}$ has to be replaced by the limit for $n \to 2$: $-\ln\|\mathbf{y}+\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|$. We shall not distinguish this case in the following, all the results being regular for $n \to 2$. $\boldsymbol{\Gamma}$ is a basic mathematical object for our problem, and will also be useful later on, for describing the contact distributions and mutual inductances of closed manifolds. Definition (2.3) of exterior r-forms $d\mathscr{F}_r$, $d\mathscr{F}'_r$ shows that $\boldsymbol{\Gamma}$ is a tensor of rank $2r$, with an equal number r of left and right indices, reading explicitly:

$$\Gamma(\mathbf{y})|_{i_1 \ldots i_r, j_1 \ldots j_r} = a_0 \left\langle \int_{\mathscr{C} \times \mathscr{C}} \frac{(df_{i_1} \wedge \ldots \wedge df_{i_r})(df'_{j_1} \wedge \ldots \wedge df'_{j_r})}{\|\mathbf{y} + \mathbf{f}' - \mathbf{f}\|^{n-2}} \right\rangle. \tag{3.2a}$$

---

3 In (2.26) the angular average was performed on relative orientations $\mathcal{O}$. It is obviously equivalent to averaging over orientations of $\mathscr{C}_1$ and $\mathscr{C}_2$ separately, as in (2.29)

After averaging over angular orientations of $\mathscr{C}$, tensor Γ *depends on vector* $\mathbf{y}$ *only*. Moreover, tensor Γ is *completely skew-symmetric with respect to the set of left indices* $\{i_a, a=1, \ldots, r\}$ *and completely skew-symmetric with respect to the set of right indices* $\{j_a, a=1, \ldots, r\}$. Γ is not defined a priori, for $2r \leqq n-2$, on a set of vectors $\mathbf{y}$ of zero measure (i.e. $\mathbf{y}=\mathbf{f}-\mathbf{f}'$). It is regularized by averaging on rotations and Γ is then defined by continuity for all values of $\mathbf{y}$ (Sect. 3.4).

We define the *left divergence of* Γ *with respect to the* a^{th} *indice* i_a *by*

$$\operatorname{div}_{(i_a)}\Gamma = \frac{\partial}{\partial y_l}\Gamma_{i_1 \ldots i_{a-1} l i_{a+1} \ldots i_r, j_1 \ldots j_r} \tag{3.3}$$

with a summation over values l of i_a. The result of this divergence operation is naturally a tensor, the rank of which equals $2r-1$. A similar definition holds for the right divergences of Γ with respect to indices j_a, $a=1, \ldots, r$.

Lemma 1. *All the r left and r right divergences of tensor* Γ *vanish identically:*

$$\left.\begin{aligned}\operatorname{div}_{(i_a)}\Gamma = 0\\ \operatorname{div}_{(j_a)}\Gamma = 0\end{aligned}\right\} \quad \forall a,\ a=1, \ldots, r. \tag{3.4}$$

Let us prove this for instance for the first left divergence of Γ. Defining the $(r-1)$-exterior form ω

$$\omega \equiv \|\mathbf{y}+\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|^{-(n-2)}(df_{i_2} \wedge \ldots \wedge df_{i_r})$$

and using $\dfrac{\partial}{\partial y_{i_1}} = -\dfrac{\partial}{\partial f_{i_1}}$ we may write immediately the first left divergence (3.3) of (3.2a)

$$\operatorname{div}_{(i_1)}\Gamma = -a_0 \left\langle \int\limits_{f \in \mathscr{C}} \int\limits_{f' \in \mathscr{C}} d_f\omega \otimes d\mathscr{F}_r' \right\rangle,$$

where $d_f\omega$ denotes the exterior derivative, or coboundary, of form ω with respect to vector f[4]. Keeping point f' fixed, we perform the integration over point f, $f \in \mathscr{C}$, of the coboundary form $d_f\omega$. *Stoke's theorem* [11] gives immediately

$$\int\limits_{\mathscr{C}} d_f\omega = \int\limits_{\partial\mathscr{C}=0} \omega = 0 \tag{3.5}$$

where for a closed manifold $\mathscr{C}$: $\partial\mathscr{C}=0$. Thus: $\operatorname{div}_{(i_1)}\Gamma = 0$, Q.E.D. The same proof extends to the whole set (3.4) of divergences.

These rather simple properties of tensor Γ are sufficient to determine the a priori form of Γ, as will now be shown.

3.2. *General Form of the Characteristic Tensor* Γ

We use the following key lemma:

Lemma 2. *Consider a tensor* $\Gamma_{i_1 \ldots i_r, j_1 \ldots j_r}(\mathbf{y})$, *depending on only one vector* $\mathbf{y}$, *vanishing at infinity, completely skew-symmetric with respect to indices*

4 By definition of the exterior derivative [5, 6], for a form

$$\omega = H(f)df_{i_2} \wedge \ldots \wedge df_{i_r},$$

where H is a function of vector f, one has

$$d\omega \equiv \frac{\partial H(f)}{\partial f_{i_1}} df_{i_1} \wedge df_{i_2} \wedge \ldots \wedge df_{i_r}$$

$\{i_a, a=1,\ldots,r\}$ and $\{j_b, b=1,\ldots,r\}$ separately, and the $2r$ divergences of which vanish. Then Γ is necessarily of the form

$$\Gamma_{i_1\ldots i_r, j_1\ldots j_r}(\mathbf{y}) = \delta^{li_1\ldots i_r}_{l'j_1\ldots j_r} \frac{\partial}{\partial y_l}\frac{\partial}{\partial y_{l'}} \Phi(\|y\|) + \delta_{2r+1,n}\varepsilon^{li_1\ldots i_r j_1\ldots j_r}\frac{\partial}{\partial y_l}\Psi(\|y\|), \tag{3.6}$$

where Φ and Ψ are two arbitrary scalar functions of the modulus $\|y\|$.

The Kronecker tensor δ (2.7) is here a determinant of order $r+1$. Because tensor ε in $\mathbb{R}^n$ possesses necessarily n indices, there is a factor $\delta_{2r+1,n}$ in front of the second term. Thus the function Ψ exists only for $\dim \mathscr{G} = r = (n-1)/2$, n being odd.

The proof of Lemma 2, given in Appendix B, uses main results of classical group theory [12], here for the orthogonal group $O(n)$. The condition that Γ vanishes at infinity is auxiliary [5]. Tensor Γ (3.2) vanishes at infinity like $\|y\|^{-(n-2)}$ for $n>2$. For $n=1,2$, a direct construction of Γ gives also the form (3.6) (Appendix B).

Let us introduce a more compact notation:

$$\boldsymbol{\delta}_{rr}(\mathbf{x}\otimes\mathbf{y})|_{i_1\ldots i_r, j_1\ldots j_r} = \frac{1}{r!} x_l y_{l'} \delta^{li_1\ldots i_r}_{l'j_1\ldots j_r}. \tag{3.7}$$

Using Definition (2.11) and (3.7) we finally may write Lemma 2 for tensor Γ in the form

$$\boxed{\Gamma(\mathbf{y}) = \frac{r!\,s!}{(n-1)!}\{\boldsymbol{\delta}_{rr}(\nabla\otimes\nabla)\Phi(\|y\|) + (-1)^{rs}\delta_{2r+1,n}\boldsymbol{\varepsilon}_{rr}(\nabla)\Psi(\|y\|)\}}, \tag{3.8}$$

where we have introduced some numerical factors for simplifying forthcoming calculations. One must notice that *the Ψ term exists only for: $2r+1=n$, or equivalently: $r=s$.*

3.3. Some Identities on Tensors

For calculating Γ, we shall need the following identities relating the numerical tensors $\boldsymbol{\varepsilon}$ (2.11) and $\boldsymbol{\delta}$ (3.7).

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{sr}(\mathbf{x})\cdot\boldsymbol{\varepsilon}_{rs}(\mathbf{y}) = (-1)^{rs}\boldsymbol{\delta}_{ss}(\mathbf{x}\otimes\mathbf{y}), \tag{3.9}$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{sr}(\mathbf{x})\cdot\boldsymbol{\delta}_{rr}(\mathbf{y}\otimes\mathbf{x}) = (\mathbf{x}\cdot\mathbf{y})\boldsymbol{\varepsilon}_{sr}(\mathbf{x}), \tag{3.10}$$

$$\boldsymbol{\delta}_{rr}(\mathbf{x}\otimes\mathbf{y})\cdot\boldsymbol{\varepsilon}_{rs}(\mathbf{x}) = (\mathbf{x}\cdot\mathbf{y})\boldsymbol{\varepsilon}_{rs}(\mathbf{x}), \tag{3.11}$$

$$\boldsymbol{\delta}_{rr}(\mathbf{x}\otimes\mathbf{y})\cdot\boldsymbol{\delta}_{rr}(\mathbf{x}\otimes\mathbf{y}) = (\mathbf{x}\cdot\mathbf{y})\boldsymbol{\delta}_{rr}(\mathbf{x}\otimes\mathbf{y}). \tag{3.12}$$

The dots represent the ordered contraction on the r internal indices common to both factors. These identities, proved in Appendix C, hold for any vectors $\mathbf{x}, \mathbf{y}$ in $\mathbb{R}^n$.

---

5 If the condition of vanishing at infinity is not fulfilled, one can have for $2r+1>n$, besides (3.6), an independent harmonic tensor $\mathbf{U}$, depending *linearly* on $\mathbf{y}$, and having the same properties as Γ (Appendix B)

Let us now consider the generalized matricial traces of tensors ε and δ, defined by:

$$\mathrm{tr}\,\varepsilon_{rr}(\mathbf{x}) = \frac{1}{r!} x_l \varepsilon^{li_1 \ldots i_r i_1 \ldots i_r},$$

$$\mathrm{tr}\,\delta_{rr}(\mathbf{x}\otimes\mathbf{y}) = \frac{1}{r!} x_l y_{l'} \delta^{li_1 \ldots i_r}_{l' i_1 \ldots i_r}.$$

We thus have trivially

$$\mathrm{tr}\,\varepsilon_{rr} = 0. \tag{3.13}$$

Owing to identity (2.9), we have:

$$\mathrm{tr}\,\delta_{rr}(\mathbf{x}\otimes\mathbf{y}) = \frac{(n-1)!}{r!\,s!}(\mathbf{x}\cdot\mathbf{y}). \tag{3.14}$$

3.4. Potential Theory and Calculation of Tensor Γ

Starting from the *a priori* form (3.8) of tensor Γ, we determine now the two unknown functions Φ and Ψ. Let us first calculate the trace of tensor Γ:

$$\mathrm{tr}\,\Gamma \equiv \Gamma_{i_1 \ldots i_n i_1 \ldots i_r}. \tag{3.15}$$

Equations (3.13) and (3.14) immediately give

$$\mathrm{tr}\,\Gamma(\mathbf{y}) = \Delta\Phi(\|y\|), \tag{3.16}$$

where the n-dimensional Laplacian Δ acts on y. For determining the second function Ψ, we come back to tensor $\mathbf{C}$ (3.1) and calculate it with the help of Eqs. (3.9), (3.10), and (3.8). We find

$$\mathbf{C} = \frac{r!\,s!}{(n-1)!}\{\varepsilon_{sr}(\nabla)\Delta\Phi + \delta_{2r+1,n}\delta_{rr}(\nabla\otimes\nabla)\Psi\}. \tag{3.17}$$

For $r=s$, the trace of $\mathbf{C}$ can be defined and reads

$$\mathrm{tr}\,\mathbf{C}(\mathbf{y}) = \Delta\Psi(\|y\|). \tag{3.18}$$

On the other hand, the traces of Γ and $\mathbf{C}$ can be calculated directly from Eqs. (3.2) and (2.28):

$$\mathrm{tr}\,\Gamma = a_0 \left\langle \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} \frac{\mathrm{tr}(d\mathscr{F}_r \otimes d\mathscr{F}'_r)}{\|\mathbf{y}+\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|^{n-2}} \right\rangle \tag{3.19}$$

$$\mathrm{tr}\,\mathbf{C} = \delta_{2r+1,n} a_0 \left\langle \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} d\mathscr{F}'_r \cdot \varepsilon_{rr}(\nabla) \cdot d\mathscr{F}_r \frac{1}{\|\mathbf{y}+\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|^{n-2}} \right\rangle, \tag{3.20}$$

where $a_0 = [S_{n-1}(n-2)r!]^{-1}$. Consider first (3.19). It involves the trace $\mathrm{tr}(d\mathscr{F}_r \otimes d\mathscr{F}'_r) \equiv d\mathscr{F}_r \cdot d\mathscr{F}'_r$, which is the ordered scalar product of the differential exterior forms (2.3). Thus $d\mathscr{F}_r \cdot d\mathscr{F}'_r$ is *invariant with respect to rotations of* $\mathscr{C}$ *in* $\mathbb{R}^n$. Thus, the angular average in (3.19) can be inserted into the integral:

$$\Delta\Phi = \mathrm{tr}\,\Gamma = a_0 \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} (d\mathscr{F}_r \cdot d\mathscr{F}'_r) \langle \|\mathbf{y}+\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|^{-(n-2)} \rangle. \tag{3.21}$$

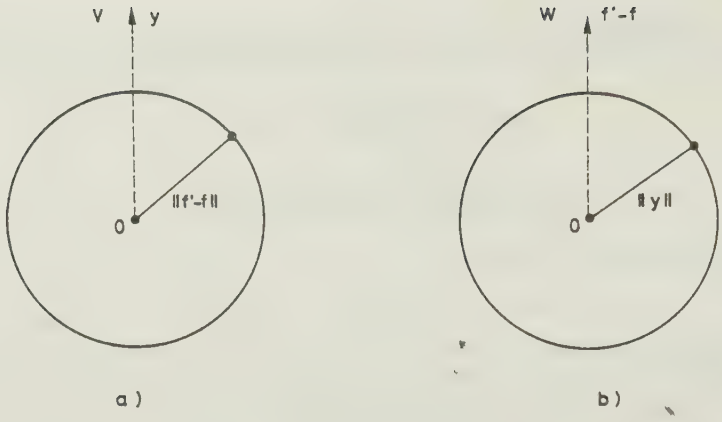


Fig. 7a and b. Newtonian potentials V and W are created by spherical distributions of respective radii $\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|$ **a** and $\|\mathbf{y}\|$ **b**

Consider now (3.20). Factor $d\mathscr{F}_r' \cdot \varepsilon_{rr}(V) \cdot d\mathscr{F}_r$ is clearly not invariant with respect to rotations of $\mathscr{C}$. However, $\mathrm{tr}\mathbf{C}$ is a scalar function of modulus $\|y\|$ only, and is therefore trivially equal to its average $\mathrm{tr}\mathbf{C}=(\mathrm{tr}\mathbf{C})$, where the *round* brackets represent the angular average

$$(A)=(S_{n-1})^{-1}\int_{S^{n-1}} d\hat{y}A(\mathbf{y}) \tag{3.22}$$

with $\hat{y}=\mathbf{y}/\|y\|$.

Thus, using $\nabla_y \equiv \nabla_{f'}$ in (3.20) we may write

$$\Delta\Psi=\mathrm{tr}\mathbf{C}=\delta_{2r+1,n}a_0\int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}}[d\mathscr{F}_r'\cdot\varepsilon_{rr}(\nabla_{f'})\cdot d\mathscr{F}_r](\|\mathbf{y}+\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|^{-(n-2)}). \tag{3.23}$$

If we compare Eq. (3.23) for $\mathrm{tr}\mathbf{C}$ and the generalized Gauss' formula (2.12) for linking number, we remark that

$$\Delta\Psi(\|y\|)=\mathrm{tr}\mathbf{C}(\mathbf{y})=(S_{n-1})^{-1}\int_{S^{n-1}} du I(\mathscr{C},\tau_{\|y\|\mathbf{u}}\mathscr{C}), \tag{3.24}$$

where $\mathbf{u}, \mathbf{u}\in S^{n-1}$ is an arbitrary unit vector and where $\tau_{\|y\|\mathbf{u}}$ represents the translation of length $\|y\|$ in direction $\mathbf{u}$. Thus, $\mathrm{tr}\mathbf{C}(\|y\|)$ is exactly *the isotropic average of the linking number of manifold $\mathscr{C}$ with its translated images by a fixed distance* $\|y\|$.

We now face the simple task of calculating the two different angular averages $V=\langle\|\mathbf{y}+\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|^{-(n-2)}\rangle$, and $W=(\|\mathbf{y}+\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|^{-(n-2)})$. Quantity $\|\mathbf{y}+\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|^{-(n-2)}$ is exactly, in $\mathbb{R}^n$, the *Newtonian potential* between points y and $f-f'$. It satisfies the Poisson equation [15]

$$\Delta\|\mathbf{y}+\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|^{-(n-2)}=-(n-2)S_{n-1}\delta(\mathbf{y}+\mathbf{f}'-\mathbf{f}). \tag{3.25}$$

In V, rotations of manifold $\mathscr{C}$ reduce trivially to rotations in $\mathbb{R}^n$ of vector $\mathbf{f}'-\mathbf{f}$ rigidly attached to manifold $\mathscr{C}$ (Fig. 7a). Thus V represents the Newtonian potential created at point y by a uniform distribution of unit masses on the S^{n-1}-sphere of radius $\|\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|$. In the same way, W is the Newtonian potential at point

$f-f'$ created by a source sphere of radius $\|y\|$ (Fig. 7b). These two Newtonian potentials V and W are *equal*[6] and read:

$$V=W=\theta(\|y\|-\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)\|y\|^{-(n-2)}+\theta(\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|-\|y\|)\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|^{-(n-2)}, \quad (3.26)$$

where θ is the step distribution $\theta(\zeta)=1$ for $\zeta>0$, $\theta(\zeta)=0$ for $\theta<0$. We shall need in the following the Newtonian fields associated with these spherical sources:

$$\begin{aligned}\nabla_y V&=-(n-2)\theta(\|y\|-\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)\mathbf{y}/\|y\|^n\\ \nabla_{f'}V&=-(n-2)\theta(\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|-\|y\|)\frac{\mathbf{f}'-\mathbf{f}}{\|\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|^n},\end{aligned} \quad (3.27)$$

which vanish inside their own spherical source.

At this stage, we have all the equations determining $\Delta\Phi$ and $\Delta\Psi$. We shall use in the following $\nabla(\Delta\Phi)$ and $\Delta\Psi$. Equations (3.21), (3.23), and (3.27) give

$$\nabla(\Delta\Phi)(\mathbf{y})=-(S_{n-1}r!)^{-1}\frac{\mathbf{y}}{\|y\|^n}\int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}}\theta(\|y\|-\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)(d\mathscr{F}_r\cdot d\mathscr{F}_r') \quad (3.28)$$

and

$$\Delta\Psi(\|y\|)=-\delta_{2r+1,n}(S_{n-1}r!)^{-1}\int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}}\theta(\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|-\|y\|)\frac{1}{\|\mathbf{f}'-\mathbf{f}\|^n}[d\mathscr{F}_r'\cdot\varepsilon_{rr}(\mathbf{f}'-\mathbf{f})\cdot d\mathscr{F}_r]. \quad (3.29)$$

4. Kinematic Linking Integral of Two Manifolds

4.1. Factorization Theorem

We can now give an explicit formula for the kinematic linking integral $\mathscr{I}$ (2.15) of two manifolds $\mathscr{C}_1^r$ and $\mathscr{C}_2^s$, of dimensions r,s, with $r+s=n-1$. Both possess an associated tensor $\mathbf{C}$, which is decomposed into two parts containing function Φ and Ψ. Using factorization formula (2.30) and formula (3.17), we may write

$$\begin{aligned}\mathscr{I}(\mathscr{C}_1,\mathscr{C}_2)=\left(\frac{r!s!}{(n-1)!}\right)^2\int_{\mathbb{R}^n}d^n y\,\mathrm{tr}\{&[\varepsilon_{sr}(\nabla)\Delta\Phi_1+\delta_{r,s}\delta_{rr}(\nabla\otimes\nabla)\Psi_1]\\ &\cdot[-\varepsilon_{rs}(\nabla)\Delta\Phi_2+\delta_{r,s}\delta_{rr}(\nabla\otimes\nabla)\Psi_2]\},\end{aligned} \quad (4.1)$$

where we used $\delta_{2r+1,n}\equiv\delta_{r,s}$ and the parity property $\nabla\Phi(-\mathbf{y})=-\nabla\Phi(\mathbf{y})$ in order to take all the functions in the integrand of (4.1) at point y. Using algebraic rules (3.9)–(3.14), we obtain, after simplifications:

$$\mathscr{I}(\mathscr{C}_1,\mathscr{C}_2)=\frac{r!s!}{(n-1)!}\int_{\mathbb{R}^n}d^n y\{(-1)^{rs+1}\nabla(\Delta\Phi_1)\cdot\nabla(\Delta\Phi_2)+\delta_{r,s}\Delta\Psi_1\Delta\Psi_2\}. \quad (4.2)$$

One must notice the vanishing in (4.2) of cross terms involving products $\Phi\Psi$, due to the opposite symmetry properties of tensors ε and δ. The integrand of (4.2) is rotationally invariant. Passing then to spherical coordinates

$$\varrho=\|y\|,\ \hat{y}=\mathbf{y}/\|y\|,\ d^n y=\varrho^{n-1}d\varrho d\hat{y}, \quad (4.3)$$

---

6 The fact that $V\equiv W$ is directly related to the *covariant transformation properties of Newtonian potential in an inversion with respect to a sphere* [16]. The inversion with respect to a sphere of radius $R=(\|f-f'\|\,\|y\|)^{1/2}$ indeed transforms Fig. 7a into Fig. 7b

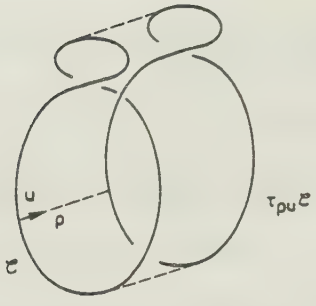


Fig. 8. An example of a twisted curve $\mathscr{C}$ making a link with its translated image $\tau_{\varrho u}\mathscr{C}$, such that $I(\mathscr{C}, \tau_{\varrho u}\mathscr{C}) \neq 0$

and defining two characteristic functions for each manifold

$$\mathscr{A}(\varrho) = S_{n-1}\varrho^{n-r-1}\left(-\frac{d}{d\varrho}\right)\Delta\Phi(\varrho), \tag{4.4a}$$

$$\mathscr{B}(\varrho) = S_{n-1}\varrho^{r}\Delta\Psi(\varrho), \tag{4.4b}$$

we obtain $\mathscr{I}$ as a single integral

$$\mathscr{I}(\mathscr{C}_1, \mathscr{C}_2) = r!\,s!/(n-1)!\,S_{n-1}\int_0^\infty d\varrho[(-1)^{rs+1}\mathscr{A}_1(\varrho)\mathscr{A}_2(\varrho) + \delta_{r,s}\mathscr{B}_1(\varrho)\mathscr{B}_2(\varrho)]. \tag{4.5}$$

In this "kinematic linking formula," characteristic functions $\mathscr{A}_\alpha$, $\mathscr{B}_\alpha (\alpha = 1, 2)$ depend only on the manifold $\mathscr{C}_\alpha$ with which they are associated. Using the explicit forms (3.28) and (3.29) of $\nabla(\Delta\Phi)$ and $\Delta\Psi$ in Definitions (4.4a) and (4.4b), we find the formulae for $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$:

$$\mathscr{A}(\varrho) = \frac{1}{r!}\varrho^{-r}\int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}}\theta(\varrho - \|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)(d\mathscr{F}_r \cdot d\mathscr{F}_r'), \tag{4.6}$$

and

$$\mathscr{B}(\varrho) = \delta_{2r+1,n}(n-2)^{-1}(r!)^{-2}\varrho^{r}\int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}}\theta(\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\| - \varrho)\det(\nabla_{f'}\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|^{-(n-2)}, d\mathscr{F}_r, d\mathscr{F}_r'). \tag{4.7}$$

Function $\mathscr{A}$ exists for any manifold, and is given by the integral of the generalized scalar product of volume forms $d\mathscr{F}$ and $d\mathscr{F}'$. On the contrary, the $\mathscr{B}$-function exists only for a manifold $\mathscr{C}$ having a dimension $r = (n-1)/2$ (with n odd). $\mathscr{C}$ must indeed be able to link with its own translated image. According to Eqs. (4.4b) and (3.24), we have:

$$\mathscr{B}(\varrho) = \varrho^{r}\int_{S^{n-1}} du I(\mathscr{C}, \tau_{\varrho u}\mathscr{C}); \tag{4.8}$$

$\mathscr{B}$ is thus proportional to the isotropic average of the linking number of $\mathscr{C}$ with its *translated image* $\tau_{\varrho u}\mathscr{C}$ at a distance ϱ (Fig. 8). $\mathscr{C}$ and $\tau\mathscr{C}$ have the same dimension r and can be linked if and only if: $2r+1 = n$, as expected. Equation (4.7) gives the explicit form of the angular average (4.8). Because Gauss linking number I satisfies (2.5), function $\mathscr{B}$ (4.8) verifies $\mathscr{B} = (-1)^{r^2+1}\mathscr{B}$ which can also be checked

directly on (4.7). Therefore for r^2 even, that is for r itself even, $\mathscr{B}$ vanishes identically. Finally, function $\mathscr{B}$ is *nonvanishing* only for

$$\begin{cases}\dim\mathscr{C}=2q+1,\ q\in\mathbb{N}\\ n=2\dim\mathscr{C}+1=4q+3.\end{cases} \tag{4.9}$$

Using Eq. (2.17), we may also write (4.5) in a final form [7].

Theorem 1.

$$\left\langle \int_{\mathbb{R}^n} I^2(\mathbf{x})d^n x\right\rangle = \frac{r!s!}{(n-1)!S_{n-1}}\int_0^\infty d\varrho[\mathscr{A}_1(\varrho)\mathscr{A}_2(\varrho)+\delta_{r,s}\mathscr{B}_1(\varrho)\mathscr{B}_2(\varrho)]. \tag{4.10}$$

This formula (4.10) generalizes, for arbitrary closed manifolds in $\mathbb{R}^n$, the factorization property (1.3) discovered by Pohl [6] for curves in $\mathbb{R}^3$. The simple case of two closed curves ($r=s=1$, $n=3$) corresponds in (4.9) to the first value $q=0$. Then, one can expect the presence of two terms in integral $\mathscr{I}$. Pohl's original proof [6] was given in fact only for convex plane curves, for which $\mathscr{B}$ vanishes identically. The existence of a characteristic $\mathscr{B}$ function was then established for general skew curves in $\mathbb{R}^3$, by Des Cloizeaux and Ball [7], using a method based on Fourier transforms, and by Duplantier [8], by a direct method, which is the origin of the method used here.

In summary, we notice that functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ are directly related to the functions Φ and Ψ appearing in the fundamental lemma (3.6). The existence of two functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ is thus a nontrivial result of orthogonal group theory, which gives the decomposition of Γ into two irreducible components.

4.2. Properties of Functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$

4.2a. Parametric Forms. Consider a particular parametrization $\{u_a, a=1,\ldots,r\}$ of a manifold $\mathscr{C}$. The ordered scalar product $d\mathscr{F}\cdot d\mathscr{F}'$ of volume forms can be transformed with the help of Eqs. (2.10) and (2.7):

$$\frac{1}{r!}d\mathscr{F}_r\cdot d\mathscr{F}'_r=\det_{(a,b)}\left[\frac{\partial\mathbf{f}}{\partial u_a}\cdot\frac{\partial\mathbf{f}'}{\partial u'_b}\right](du_1\wedge\ldots\wedge du_r)(du'_1\wedge\ldots\wedge du'_r), \tag{4.11}$$

$\dfrac{\partial\mathbf{f}}{\partial u_a}\cdot\dfrac{\partial\mathbf{f}'}{\partial u'_b}$ is the scalar product of the two tangent vectors along lines u_a, u'_b at f and f'. The determinant is, as it must be, invariant with respect to rotations of $\mathscr{C}$. The characteristic function $\mathscr{A}$ (4.6) has the parametrized form:

$$\mathscr{A}(\varrho)=\varrho^{-r}\int\theta(\varrho-\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)\det_{(a,b)}\left(\frac{\partial\mathbf{f}}{\partial u_a}\cdot\frac{\partial\mathbf{f}'}{\partial u'_b}\right)du_1\ldots du_r du'_1\ldots du'_r. \tag{4.12}$$

In a similar way, substituting Eq. (2.10) into (4.7), and using (2.8), gives

$$\mathscr{B}(\varrho)=\delta_{2r+1,n}(n-2)^{-1}\varrho^r\int\theta(\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|-\varrho)\cdot\det\left(\nabla_{f'}\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|^{-(n-2)},\right.$$
$$\left.\cdot\frac{\partial\mathbf{f}}{\partial u_1},\ldots,\frac{\partial\mathbf{f}}{\partial u_r},\frac{\partial\mathbf{f}'}{\partial u'_1},\ldots,\frac{\partial\mathbf{f}'}{\partial u'_r}\right)du_1\ldots du_r du'_1\ldots du'_r. \tag{4.13}$$

---

7 Owing to (4.9), the $\mathscr{B}_1\mathscr{B}_2$ term exists only for $r=s=2q+1$ and thus $(-1)^{r+1}\equiv 1$

4.2b. Limit $\varrho \to 0$. In this limit, $\mathscr{A}$ (4.6) depends only on the local properties of $\mathscr{C}$, whereas $\mathscr{B}$ involves the whole structure. The measure $d^r f$ of an infinitesimal r-volume element or "area" of $\mathscr{C}$ reads, for parameters u_a:

$$d^r f = \left[\det_{(a,b)}\left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial u_a}\cdot\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial u_b}\right)\right]^{1/2} du_1 \ldots du_r, \tag{4.14}$$

and the total *r-volume* or "area" of $\mathscr{C}$ then reads

$$S \equiv \int_{\mathscr{C}} d^r f. \tag{4.15}$$

In the integrand of $\mathscr{A}$, one has $\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\| \leqq \varrho$ and for $\varrho \to 0$, $f \approx f'$. Thus, we can write in this limit

$$\det\left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial u_a}\cdot\frac{\partial \mathbf{f}'}{\partial u'_b}\right) \simeq \left|\det\left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial u_a}\cdot\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial u_b}\right)\right|^{1/2}\left|\det\left(\frac{\partial \mathbf{f}'}{\partial u'_a}\cdot\frac{\partial \mathbf{f}'}{\partial u'_b}\right)\right|^{1/2}.$$

Thus, using Definition (4.14), we find for $\mathscr{A}$:

$$\mathscr{A}(\varrho) \underset{\varrho\to 0}{\approx} \varrho^{-r} \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} \theta(\varrho - \|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)\, d^r f d^r f'.$$

For $\varrho \to 0$, the neighbourhood of f on $\mathscr{C}^r$ is locally flat and tangent to $\mathbb{R}^r$, and integration of f' gives the volume $\frac{S_{r-1}}{r}\varrho^r$ of a ball of radius ϱ. We finally find

$$\mathscr{A}(0) = \frac{S_{r-1}}{r} S, \tag{4.16}$$

where S is the total r-volume (4.15) of $\mathscr{C}$. For a closed curve of length L in $\mathbb{R}^3$, $\mathscr{A}(0) = 2L (S_0 = 2)$, in agreement with previous results [7].

For $\varrho \to 0$, in (4.8), $\tau_{\varrho u}\mathscr{C} = \mathscr{C}$ and $\mathscr{B}$ reads [10]:

$$\mathscr{B}(\varrho) \underset{\varrho\to 0}{\approx} S_{n-1}\varrho^{(n-1)/2} I_{\text{self}}, \tag{4.17}$$

where I_{self} is the *self-linking number* of manifold $\mathscr{C}$, formally obtained from Gauss' integral (2.1) by making the two integration points describe the same manifold $\mathscr{C}$. It is known that this Gauss self-linking number is not a topological invariant counting the number of knots made by the manifold with itself [17]. For instance, it differs from zero for a skew closed polygon in $\mathbb{R}^3$, even if this polygon has no knot [18].

4.2c. Chords of Constant Length. It is possible to write expressions of functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ uniquely in terms of the *chords of manifold $\mathscr{C}$ of constant length ϱ*. Such is the case for the original result (1.4) of Pohl for a plane closed curve [6] in $\mathbb{R}^3$. The calculation is made in Appendix D. We find

$$\mathscr{A}(\varrho) = \frac{1}{r!}\varrho^{1-r} \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} \delta(\varrho - \|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)\, \mathrm{tr}\left[(\hat{f}\hat{f}'\cdot d\mathscr{F}_r)\otimes(\hat{f}\hat{f}'\cdot d\mathscr{F}'_r)\right], \tag{4.18}$$

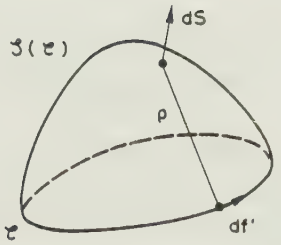


Fig. 9. Differential vectors building $\mathscr{B}(\varrho)$ for a curve in $\mathbb{R}^3$

where $\hat{ff'}=(\mathbf{f}-\mathbf{f}')/\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|$ is the unit vector joining $\mathbf{f}'$ to $\mathbf{f}$. The trace reads explicitly

$$\mathrm{tr}[(\hat{ff'}\cdot d\mathscr{F}_r)\otimes(\hat{ff'}\cdot d\mathscr{F}'_r)]=\sum_{i,j,i_2,\ldots,i_r}(\hat{ff'})_i(df_i\wedge df_{i_2}\wedge\ldots\wedge df_{i_r})(\hat{ff'})_j \cdot(df'_j\wedge df'_{i_2}\wedge\ldots\wedge df'_{i_r}).$$

Thus $\mathscr{A}$ is obtained by sweeping manifold $\mathscr{C}$ with a needle of length ϱ, the extremities of which are constantly in contact with $\mathscr{C}$. For function $\mathscr{B}$, we find (Appendix D)

$$\mathscr{B}(\varrho)=\delta_{2r+1,n}\frac{1}{r!}\frac{1}{(r+1)!}\varrho^{-r}\int_{f\in\mathscr{S}(\mathscr{C})}\int_{f'\in\mathscr{C}}\delta(\varrho-\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)\det(d\mathscr{F}_{r+1},d\mathscr{F}'_r),\quad(4.19)$$

where $d\mathscr{F}_{r+1}$ denotes the differential $(r+1)$-volume form attached to a Seifert-manifold $\mathscr{S}(\mathscr{C})$ of manifold $\mathscr{C}$. An obvious consequence of the preceding formulae is

$$\mathscr{A}(\varrho)=0,\ \mathscr{B}(\varrho)=0\quad\text{for}\quad\varrho>\text{diameter}(\mathscr{C}).\qquad(4.20)$$

Therefore $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ have *bounded supports*. Specifying these results for a closed curve $\mathscr{C}$ in $\mathbb{R}^3$, with $r=1$, Eq. (4.18) gives Pohl's form (1.4) [7]. For $\mathscr{B}$, we can obtain an interesting formula. We define at a point f on the two-dimensional surface $\mathscr{S}(\mathscr{C})$ the normal vector $d\mathbf{S}: dS_k=\frac{1}{2}\varepsilon^{kij}df_i\wedge df_j$. We have then trivially in (4.19) $\det(d\mathscr{F}_2, d\mathscr{F}'_1)=2d\mathbf{S}\cdot d\mathbf{f}'$ and $\mathscr{B}$ reads

$$\mathscr{B}(\varrho)=\varrho^{-1}\int\delta(\varrho-\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)d\mathbf{S}\cdot d\mathbf{f}'.\qquad(4.21)$$

This gives a simple geometric interpretation for $\mathscr{B}$ (Fig. 9).

Hyperplane Manifold

Definition. A manifold $\mathscr{C}^r$ in $\mathbb{R}^n$, is *hyperplane*, if, having the dimension r, it can be embedded in a subspace $\mathbb{R}^{r+1}$ of $\mathbb{R}^n$ $(r+1\leqq n)$. This generalizes the notion of a *plane* curve $(r=1)$ in $\mathbb{R}^3$, which can be embedded in $\mathbb{R}^2$. The coordinates of a point of $\mathscr{C}$ are

$$\mathbf{f}=\{f_l, l=1,\ldots,n\}\quad\forall l>r+1: f_l=0.\qquad(4.22)$$

For such a hyperplane manifold, *considered as embedded in* $\mathbb{R}^{r+1}$, one can define a normal vector

$$dS_i\equiv\frac{1}{r!}\varepsilon^{il_1\ldots l_r}df_{l_1}\wedge\ldots\wedge df_{l_r},\qquad(4.23)$$

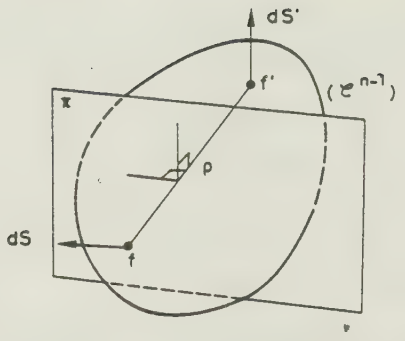


Fig. 10. Construction of $\mathscr{A}(\varrho)$ for a hyperplane manifold $\mathscr{C}^{n-1}$. (Π) is the hyperplane orthogonal to segment ff'

where the indices $i, l_a (a=1,\ldots,r)$, take their values in set $\{1,\ldots,r+1\}$ only. It is actually also possible to express volume form $d\mathscr{F}_r$ in function of dS:

$$d\mathscr{F}_r|_{j_1\ldots j_r} = \varepsilon^{ij_1\ldots j_r} dS_i , \tag{4.24}$$

a formula which follows from the general identity [14]:

$$\varepsilon^{j_1\ldots j_{r+1}}\varepsilon^{l_1\ldots l_{r+1}} \equiv \delta^{l_1\ldots l_{r+1}}_{j_1\ldots j_{r+1}}$$

valid for $2(r+1)$ indices j, l taking their values in the set $\{1,\ldots,r+1\}$. Calculating $(dS)^2$, one can check that the Euclidean norm of dS gives the elementary r-volume (4.14) of the manifold: $\|dS\| = d^r f$. Substituting (4.24) into function $\mathscr{A}$ (4.18) and using (2.9), we finally find for a hyperplane manifold:

$$\mathscr{A}(\varrho) = \frac{1}{r}\varrho^{1-r} \int\limits_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} \delta(\varrho - \|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)\{d\mathbf{S}\cdot(\mathbb{1} - \hat{ff}'\otimes\hat{ff}')\cdot d\mathbf{S}'\} , \tag{4.25}$$

where $\mathbb{1}$ denotes the usual unit tensor of $\mathbb{R}^{r+1}$: $\mathbb{1}_{ij} = \delta_{ij}\cdot\mathbf{\Pi} = \mathbb{1} - \hat{ff}'\otimes\hat{ff}'$ projects therefore onto the hyperplane (Π) orthogonal to the direction of $\hat{ff}'$ (Fig. 10). The remarkably simple formula (4.25) allows practical calculations of $\mathscr{A}$ for hyperplane manifolds (Sect. 7). *The function $\mathscr{B}$ of a hyperplane manifold vanishes identically.* This is obvious from formula (4.13) where the $2r+1=n$ vectors of the determinant all lie in $\mathbb{R}^{r+1}$.

5. Kinematic Linking Integral of N Manifolds

5.1. Fourier Transforms

The aim of this section is to evaluate the general linking integral $\mathscr{I}$ (2.20), (2.31), for an arbitrary number N of manifolds. We shall give a factorization theorem analogous to Theorem (4.10). The convolution integral (2.31) is best evaluated by means of Fourier transforms. We define the Fourier transform $\hat{h}$ of any function h by

$$\hat{h}(\mathbf{p}) = \int d^n y e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{y}} h(\mathbf{y}) , \tag{5.1}$$

where $\mathbf{p}$ and $\mathbf{y}$ belong to vectorial space $\mathbb{R}^n$.

Using the Fourier representation

$$\delta(\mathbf{y}_1 + \ldots + \mathbf{y}_N) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int d^n p e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{y}_1 + \ldots + \mathbf{y}_N)}, \tag{5.2}$$

we obtain immediately (2.31) as a Fourier integral

$$\mathscr{I}(\mathscr{C}_1, \ldots, \mathscr{C}_N) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int d^n p \, \mathrm{tr}\left[\prod_{\alpha=1}^{N} \hat{\mathbf{C}}_\alpha(\mathbf{p})\right], \tag{5.3}$$

where the tensors $\hat{\mathbf{C}}$ are defined by:

$$\hat{\mathbf{C}}(\mathbf{p}) = \int d^n y e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{y}} \mathbf{C}(\mathbf{y}).$$

We have obtained in (3.17) the general form of tensor $\mathbf{C}$. The decomposition of its Fourier transform $\hat{\mathbf{C}}$ follows immediately

$$\hat{\mathbf{C}}(\mathbf{p}) = \frac{r!s!}{(n-1)!} \{\varepsilon_{sr}[(\nabla(\Delta\Phi))\hat{}(\mathbf{p})] + \delta_{2r+1,n}\delta_{rr}[((\nabla\otimes\nabla)\Psi)\hat{}(\mathbf{p})]\}. \tag{5.4}$$

The Fourier transforms are related to those of functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$. Defining the angular average

$$Q_n(\|p\|\varrho) = \frac{1}{S_{n-1}} \int_{S^{n-1}} d\hat{y} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{y}} \tag{5.5}$$

and using Eqs. (4.4a) and (4.4b) and standard properties of Fourier transforms, we obtain

$$\begin{aligned} \frac{r!s!}{(n-1)!}(\nabla(\Delta\Phi))\hat{}(\mathbf{p}) &= -i\hat{p}\mathscr{A}[p], \\ \frac{(r!)^2}{(n-1)!}(\nabla\otimes\nabla\Psi)\hat{}(\mathbf{p}) &= \hat{p}\otimes\hat{p}\mathscr{B}[p], \end{aligned} \tag{5.6}$$

where $p = \|p\|$ and $\hat{p} = \mathbf{p}/p$, and the functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ read in wave vector space

$$\mathscr{A}[p] = -\frac{r!s!}{(n-1)!} \frac{d}{dp} \int_0^\infty d\varrho Q_n(p\varrho)\varrho^{r-1}\mathscr{A}(\varrho), \tag{5.7a}$$

$$\mathscr{B}[p] = \frac{(r!)^2}{(n-1)!} \int_0^\infty d\varrho Q_n(p\varrho)\varrho^r \mathscr{B}(\varrho). \tag{5.7b}$$

Thus (5.4) becomes

$$\hat{\mathbf{C}}(\mathbf{p}) = -i\varepsilon_{sr}(\hat{p})\mathscr{A}[p] + \delta_{2r+1,n}\delta_{rr}(\hat{p}\otimes\hat{p})\mathscr{B}[p]. \tag{5.8}$$

Defining an angle θ by $\hat{p}\cdot\hat{y} = \cos\theta$, we find $Q_n(p\varrho) = S_{n-2}\int_0^\pi e^{ip\varrho\cos\theta}(\sin\theta)^{n-2}d\theta$, where factor S_{n-2} corresponds to $O(n-2)$ rotations about $\hat{p}$. In terms of Bessel functions [19]:

$$Q_n(x) = \frac{(2\pi)^{n/2}}{S_{n-1}} J_{\frac{n}{2}-1}(x)/x^{\frac{n}{2}-1}, \tag{5.9}$$

where J_ν is the standard Bessel function of index ν[8].

8 Its series expansion is:

$$J_\nu(x) \equiv \frac{x^\nu}{2^\nu} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{x^{2k}}{2^{2k}k!\Gamma(\nu+k+1)}$$

5.2. Factorization Theorem

We have to calculate the trace of the product

$$\mathbf{P}(\mathbf{p}) \equiv \prod_{\alpha=1}^{N} \hat{\mathbf{C}}_{\alpha}(\mathbf{p}), \tag{5.10}$$

where each tensor $\hat{\mathbf{C}}$ is given by (5.8). As already discussed in Sect. (2.2) the dimensions r and s of the manifolds are supposed to satisfy conditions (2.18). We then distinguish two cases.

a) $r \neq s$.

In this case $\left.\begin{matrix} 2r+1 \\ 2s+1 \end{matrix}\right\} \neq n$ and only $\mathscr{A}$ functions exist. Moreover the number of manifolds N is *even*. Product $\mathbf{P}$ (5.10) involves then a tensorial factor [see (5.8)] $[\boldsymbol{\varepsilon}_{sr}(\hat{p}) \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{rs}(\hat{p})]^{N/2}$, which, according to rules (3.9)–(3.12) for unit vector $\hat{p}$, reads simply $\boldsymbol{\delta}_{ss}(\hat{p} \otimes \hat{p})$. Taking the trace gives therefore trivially [use (3.14)]:

$$\mathrm{tr}\,\mathbf{P}(\mathbf{p}) = (-1)^{(rs+1)N/2} \frac{(n-1)!}{r!s!} \prod_{\alpha=1}^{N} \mathscr{A}_{\alpha}[p], \tag{5.11}$$

where N is necessarily even.

b) $r = s$, $2r+1 = n$.

In this case, all the manifolds have the same dimension r and their number N is arbitrary. Owing to Eqs. (3.9)–(3.12) the tensors $\boldsymbol{\varepsilon}_{rr}(\hat{p})$ and $\boldsymbol{\delta}_{rr}(\hat{p} \otimes \hat{p})$ obey very simple multiplication rules. We then define the isomorphism

$$\begin{aligned} -i\boldsymbol{\varepsilon}_{rr}(\hat{p}) &\to \varepsilon, \\ \boldsymbol{\delta}_{rr}(\hat{p} \otimes \hat{p}) &\to 1, \end{aligned} \tag{5.12}$$

where ε, 1 are two objects, which, according to Eqs. (3.9)–(3.12), obey the algebraic rules:

$$\varepsilon^2 = (-1)^{r^2+1}, \quad \varepsilon \cdot 1 = 1 \cdot \varepsilon = \varepsilon, \quad 1^2 = 1. \tag{5.13}$$

The image of tensor $\hat{\mathbf{C}}(\mathbf{p})$ by this isomorphism is $\mathscr{C}[p]$

$$\mathscr{C}[p] = \varepsilon \mathscr{A}[p] + \mathscr{B}[p]. \tag{5.14}$$

The image of product $\mathbf{P}(\mathbf{p})$ is accordingly the product

$$\mathscr{P}[p] = \prod_{\alpha=1}^{N} (\varepsilon \mathscr{A}[p] + \mathscr{B}[p]). \tag{5.15}$$

According to rules (5.13), product $\mathscr{P}$ can always be written as a linear combination of 1 and ε:

$$\mathscr{P}[p] = \mathscr{X}[p] + \varepsilon \mathscr{Y}[p]. \tag{5.16}$$

Inverting the isomorphism (5.12), tensor $\mathbf{P}$ is obtained as

$$\mathbf{P}(\mathbf{p}) = \boldsymbol{\delta}_{rr}(\hat{p} \otimes \hat{p}) \mathscr{X}[p] - i\boldsymbol{\varepsilon}_{rr}(\hat{p}) \mathscr{Y}[p], \tag{5.17}$$

and its trace reads

$$\mathrm{tr}\,\mathbf{P}(\mathbf{p}) = \frac{(n-1)!}{r!s!}\mathscr{X}[p]. \tag{5.18}$$

At this stage, we see that the case a) $r \neq s$, can be eventually treated by the same method. For $r \neq s$, N even, we take the rule

$$\varepsilon^2 = (-1)^{rs+1}. \tag{5.19}$$

No terms $\mathscr{B}$ exist and Eqs. (5.15)–(5.19) give together the result (5.11) we want.

Substituting Eqs. (5.14)–(5.18) into integral (5.3), and performing a partial integration on the angular variables, we obtain the theorem:

Theorem II. *The integral $\mathscr{I}$ of the cyclic product of the successive linking numbers of N closed manifolds $\mathscr{C}_\alpha$, $\alpha = 1, \ldots, N$, with alternate dimensions r and s, $r+s=n-1$, (N being even if $r \neq s$) over the group of motions of the manifolds, can be written as the single integral*

$$\mathscr{I}(\mathscr{C}_1, \ldots, \mathscr{C}_N) = \mathscr{J} \int_0^\infty dp\, p^{n-1}\mathscr{X}[p], \tag{5.20}$$

where $\mathscr{J} = \dfrac{1}{(2\pi)^n} S_{n-1} \dfrac{(n-1)!}{r!s!}$ *and where function $\mathscr{X}$ is the even part in ε of the algebraic product*

$$\mathscr{P}(p) \equiv \prod_{\alpha=1}^{N} (\varepsilon\mathscr{A}_\alpha[p] + \mathscr{B}_\alpha[p])$$
$$= \mathscr{X}[p] + \varepsilon\mathscr{Y}[p]$$

calculated with the rule: $\varepsilon^2 = (-1)^{rs+1}$. $\mathscr{A}_\alpha, \mathscr{B}_\alpha$ are characteristic functions associated with each manifold $\mathscr{C}_\alpha$. The function $\mathscr{B}_\alpha$ exists only for manifolds $\mathscr{C}_\alpha$ such that $2\dim\mathscr{C}_\alpha + 1 = n$, n being odd. In this case, $\mathscr{B}_\alpha$ differs from zero only if $\dim\mathscr{C}_\alpha$ is odd.

This theorem extends to $\mathbb{R}^n$, and to arbitrary closed manifolds, a theorem proven in [8] for closed curves in $\mathbb{R}^3$. The latter case corresponds to $\dim\mathscr{C}_\alpha = 1$, $\forall\alpha$, and $r = s = 1$, $n = 3$. According to (4.9), product $\mathscr{P}$ is complete only for a set of manifolds such that

$$\begin{cases} \dim\mathscr{C}_\alpha = r = 2q+1 & \forall\alpha = 1, \ldots, N, \quad q \in \mathbb{N} \\ n = 2r+1 = 4q+3. \end{cases} \tag{5.21}$$

This gives space dimensions $n = 3, 7, 11 \ldots !$. Then the algebraic rule (5.19) reduces to $\varepsilon^2 = (-1)^{(2q+1)^2+1} \equiv 1$. In all other cases, only $\mathscr{A}$ functions exist. Then the integrand $\mathscr{X}$ is a simple product $\prod_{\alpha=1}^{N} \mathscr{A}_\alpha$. If all the manifolds have the same dimension r such that $2r+1 = n$ (r being even) their number N can be arbitrary. If this number N is odd, $\mathscr{X}$ vanishes identically and so does $\mathscr{I}$. If the dimensions of the manifolds are r and s alternatively, $r \neq s$, then their number N must be even.

We finally remark that the product $\mathscr{P}$ is *Abelian*. This means that one can exchange the order of the manifolds in $\mathscr{I}$. However, if $r \neq s$, one must respect the sequence of dimensions $r, s, r \ldots$ for defining linking numbers. We therefore obtain the nontrivial corollary:

Corollary. *The cyclic linking integral $\mathscr{I}(\mathscr{C}_1, \ldots, \mathscr{C}_\alpha, \ldots, \mathscr{C}_\beta, \ldots, \mathscr{C}_N)$ is invariant under any transposition of two manifolds $\mathscr{C}_\alpha$ and $\mathscr{C}_\beta$ having the same dimension.*

5.3. Properties of $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ in Wave Vector Space

The calculation of $\mathscr{A}[p]$, $\mathscr{B}[p]$ defined in (5.7a) and (5.7b) is given in Appendix E. We find the very simple expression:

$$\mathscr{A}[p] = \frac{(n-r-1)!}{(n-1)!} p^{-1} \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} \langle e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{f}-\mathbf{f}')} \rangle_{S^{n-1}} (d\mathscr{F}_r \cdot d\mathscr{F}_r'), \tag{5.22}$$

or using the explicit form (5.9) of the angular average (5.5), we have

$$\mathscr{A}[p] = \frac{(n-r-1)!}{(n-1)!} \frac{(2\pi)^{n/2}}{S_{n-1}} p^{-n/2} \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} \zeta^{1-n/2} J_{\frac{n}{2}-1}(p\zeta)(d\mathscr{F}_r \cdot d\mathscr{F}_r'), \tag{5.23}$$

where $\zeta \equiv \|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|$. In a similar way, $\mathscr{B}[p]$ is given by

$$\mathscr{B}[p] = \delta_{2r+1,n} (2\pi)^{n/2} \frac{1}{(n-1)! S_{n-1}} \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} (p\zeta)^{-n/2} J_{n/2}(p\zeta) \det(\mathbf{f}-\mathbf{f}', d\mathscr{F}_r, d\mathscr{F}_r'). \tag{5.24}$$

Recalling Eqs. (5.5) and (5.9), it is possible to express formally $\mathscr{B}$ as an angular average over the unit sphere S^{n+1} in $\mathbb{R}^{n+2}$:

$$\mathscr{B}[p] = \frac{1}{n!} \delta_{2r+1,n} \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} \langle e^{i\mathbf{p}\cdot(\mathbf{f}-\mathbf{f}')} \rangle_{S^{n+1}} \det(\mathbf{f}-\mathbf{f}', d\mathscr{F}_r, d\mathscr{F}_r'), \tag{5.25}$$

where $\mathbf{p} \in \mathbb{R}^{n+2}$. The characteristic functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$, in momentum space, may be viewed as exploring, at wavelength $2\pi/p$, the geometrical properties of the manifold. Function $\mathscr{A}$ involves the invariant scalar product of volume-forms, whereas function $\mathscr{B}$ reads as the interference superposition of infinitesimal volume elements.

Asymptotic Limits. The linking integral $\mathscr{I}$ (2.20) is necessarily convergent, because linking numbers are finite integers, and because the volume of the group of motions, where finite manifolds are linked together, is finite. We check the convergence of the momentum integral (5.20) with the help of the asymptotic behaviours of $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$.

Limits $p \to 0$. They are trivial. Using Eqs. (5.7a) and (5.7b) and expanding Q_n (5.9) for small p, we find

$$\underset{p\to 0}{\mathscr{A}[p]} = p\mathscr{A}_0 + \ldots, \qquad \mathscr{B}[p] = \mathscr{B}_0 + \ldots, \tag{5.26}$$

$\mathscr{A}_0$ and $\mathscr{B}_0$ are constants proportional to r^{th} moments of $\mathscr{A}(\varrho)$ and $\mathscr{B}(\varrho)$ respectively, which exist since $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ have finite supports in direct space.

Limits $p \to \infty$. For studying the large p limit of $\mathscr{A}[p]$ the asymptotic form of J_ν [20]

$$\underset{x\to\infty}{J_\nu(x)} \approx \left(\frac{2}{\pi x}\right)^{1/2} \cos(x - \nu\pi/2 - \pi/4) \tag{5.27}$$

does not rapidly decrease, and large p limits cannot be trivially extracted from (5.23). We find in Appendix F:

$$\underset{p\to\infty}{\mathscr{A}[p]} \approx c\mathscr{A}(0)p^{-(r+1)}, \tag{5.28}$$

where c is a numerical constant and where $\mathscr{A}$ $(\varrho = 0)$ is the value (4.16). Inserting (5.27) into the explicit integral (5.24), we can majorize $\mathscr{B}$ by the integral of the modulus and get immediately

$$|\underset{p\to\infty}{\mathscr{B}[p]}| < \mathscr{B}_\infty p^{-(n+1)/2}, \tag{5.29}$$

where $\mathscr{B}_\infty$ is a constant. As $2r+1=n$, for $\mathscr{B}$ to exist, both power law decays for $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ coincide. Coming back to the momentum integral $\mathscr{I}$, we may evaluate the product $\mathscr{P}$ for large p:

$$|\underset{p\to\infty}{\mathscr{X}}|, |\underset{p\to\infty}{\mathscr{Y}}| \propto p^{-\frac{N}{2}(n+1)}. \tag{5.30}$$

Furthermore, there are no divergences at the origin. Thus, as expected, we check that, for $N \geqq 2$, Fourier integral $\mathscr{I}$ (5.20) is *absolutely convergent.*

6. Mutual Inductances and Contacts of Manifolds

In Theorem (5.20), use was only made of the even part $\mathscr{X}$ of the product $\mathscr{P}$. A geometrical interpretation can also be given to the odd part $\mathscr{Y}$. To find this interpretation, it is necessary to consider not only linking numbers of manifolds, but also their mutual inductances and contacts, which are defined below.

6.1. Definitions

We consider in this section manifolds having the same dimension r. The mutual inductance M of two such manifolds $\mathscr{C}_1^r$, $\mathscr{C}_2^r$, embedded in space $\mathbb{R}^n$, is defined by

$$M = [S_{n-1}(n-2)r!]^{-1} \int_{\mathscr{C}_1 \times \mathscr{C}_2} \frac{d\mathscr{F}_r \cdot d\mathscr{G}_r}{\|\mathbf{f}-\mathbf{g}\|^{n-2}}, \tag{6.1}$$

where $d\mathscr{F}_r$, $d\mathscr{G}_r$ are the r-volume forms (2.3) of $\mathscr{C}_1$ and $\mathscr{C}_2$.

This definition is the generalization to $\mathbb{R}^n$ of the notion of mutual inductance of two circuits, in electromagnetism in $\mathbb{R}^3$ [13]. For two closed curves, $(n=3, r=1)$ the mutual inductance is given by Neumann's formula

$$M = \frac{1}{4\pi} \int_{\mathscr{C}_1 \times \mathscr{C}_2} \frac{d\mathbf{f} \cdot d\mathbf{g}}{\|\mathbf{f}-\mathbf{g}\|}. \tag{6.2}$$

In Eq. (6.1), the scalar product of tangent vectors appearing in (6.2) becomes the scalar product of differential forms, given by (4.11). The *contact distribution* C of two closed manifolds $\mathscr{C}_1^r$ and $\mathscr{C}_2^r$ is defined in a similar way by

$$C=(r!)^{-1}\int_{\mathscr{C}_1\times\mathscr{C}_2}\delta(\mathbf{f}-\mathbf{g})(d\mathscr{F}_r\cdot d\mathscr{G}_r), \tag{6.3}$$

where C is a distribution of dimension $2r-n$ in length units, as shown by a trivial dimensional analysis on (2.3). This generalizes to $\mathbb{R}^n$ the contact distribution introduced in [8] for closed curves in $\mathbb{R}^3$. Let us now make clear the relation existing between linking number I, mutual inductance M and contact distribution C. The translation $\mathbf{x}$ of $\mathscr{C}_2$ with respect to $\mathscr{C}_1$ reads

$$\mathbf{f}-\mathbf{g}\to\mathbf{f}-\mathbf{g}-\mathbf{x} \tag{6.4}$$

and substitution of (6.4) into Eqs. (6.1) and (6.3) gives two functions $M(\mathbf{x})$ and $C(\mathbf{x})$. Defining the "*mutual inductance tensor*" Γ_{12}[9]:

$$\Gamma_{12}(\mathbf{x})=(S_{n-1}(n-2)r!)^{-1}\int_{\mathscr{C}_1\times\mathscr{C}_2}\frac{d\mathscr{F}_r\otimes d\mathscr{G}_r}{\|\mathbf{f}-\mathbf{g}-\mathbf{x}\|^{n-2}}, \tag{6.5}$$

we may write I, M, C solely in terms of this tensor:

$$I(\mathbf{x})=\mathrm{tr}\{\varepsilon_{rr}(\nabla)\cdot\Gamma_{12}(\mathbf{x})\}\ \text{(a)},\qquad M(\mathbf{x})=\mathrm{tr}\,\Gamma_{12}(\mathbf{x})\ \text{(b)},\qquad C(\mathbf{x})=-\Delta\,\mathrm{tr}\,\Gamma_{12}(\mathbf{x})\ \text{(c)}, \tag{6.6}$$

where ∇ and Δ act on variable $\mathbf{x}$. Note that a linking number and a mutual inductance can be simultaneously defined only if both manifolds have the same dimension

$$r=(n-1)/2, \tag{6.7}$$

n being *odd*. The process could be iterated by considering higher derivatives $(\varepsilon(\nabla))^p$ and primitives $(\varepsilon(\nabla))^{-p}$ of $\Gamma_{12}(\mathbf{x})$. Differentiation gives local contact distributions of higher order, whereas integration would give "mutual inductances" of higher order describing long range influences.

Let us now consider a set of N closed manifolds $\mathscr{C}_\alpha$, $\alpha=1,\ldots,N$ having all the same dimension (6.7). To these manifolds we may associate a cyclic product, the factors of which are quantities I, M or C:

$$(\ldots I_{\alpha\alpha+1}\ldots M_{\beta\beta+1}\ldots C_{\gamma\gamma+1}\ldots). \tag{6.8}$$

This cyclic product contains N such factors, with indices running from 1 to $N+1\equiv 1$. This product depends on the relative positions in space $\mathbb{R}^n$ of the manifolds $\mathscr{C}_\alpha$. As in (2.20), we consider the integral over the group G of motions of the manifolds

$$\mathscr{I}=\int_{\rho\in G_2\times\ldots\times G_N}(\ldots I_{\alpha\alpha+1}\ldots M_{\beta\beta+1}\ldots C_{\gamma\gamma+1}\ldots)d\rho. \tag{6.9}$$

---

9 $\Gamma_{12}(\mathbf{x})$ relates two manifolds. The tensor $\Gamma(\mathbf{y})$ (3.2) relates a single manifold and its own translated image by vector $\mathbf{y}$

The measure over the group of relative motions is, as in (2.20), (2.20a):

$$d\mathcal{G} = \prod_{\alpha=1}^{N} d^n x_\alpha \delta\left(\sum_{\alpha=1}^{N} \mathbf{x}_\alpha\right) \prod_{\alpha=1}^{N} \frac{d\mathcal{O}_\alpha}{\Omega_n}.$$

We shall now calculate $\mathcal{I}$.

6.2. Factorization Theorem

We have shown in Sect. 2 that the linking integral (2.20) can be expressed by Eq. (2.31). The rule is very simple: each factor $I_{\alpha\alpha+1}$ has to be replaced by tensor $\mathbf{C}_\alpha$. One may notice that tensor $\mathbf{C}$ is related to $\mathbf{\Gamma}$ by (3.1) $\mathbf{C} = \varepsilon_{rr}(\nabla) \cdot \mathbf{\Gamma}$, an equation very similar in structure to (6.6a). We notice, at this stage, the formal analogy between this last relation and the first Eq. (6.10) giving I. For the general cyclic integral (6.9), the whole argument, given in Sect. 2, can be repeated step by step. One obtains new substitution rules, which can be immediately guessed by inspection of Eq. (6.6a–c):

$$I_{\alpha\alpha+1} \to \mathbf{C}_\alpha = \varepsilon(\nabla) \cdot \mathbf{\Gamma}_\alpha, \qquad M_{\alpha\alpha+1} \to \mathbf{\Gamma}_\alpha, \qquad C_{\alpha\alpha+1} \to -\Delta \mathbf{\Gamma}_\alpha. \tag{6.10}$$

As already stressed, these quantities I, M, C relate two successive manifolds $\mathcal{C}_\alpha, \mathcal{C}_{\alpha+1}$, whereas the image by (6.10) is associated with manifold $\mathcal{C}_\alpha$ only. Inserting (6.10) into (6.9) gives the tensorial factorization generalizing (2.31):

$$\mathcal{I} = \int_{\mathbb{R}^n \times \ldots \times \mathbb{R}^n} \prod_{\alpha'=1}^{N} dy_{\alpha'} \delta\left(\sum_{\alpha'=1}^{N} \mathbf{y}_{\alpha'}\right) \mathrm{tr}\{\ldots \mathbf{C}_\alpha(\mathbf{y}_\alpha) \ldots \mathbf{\Gamma}_\beta(\mathbf{y}_\beta) \ldots (-\Delta)\mathbf{\Gamma}_\gamma(\mathbf{y}_\gamma) \ldots\}. \tag{6.11}$$

In Fourier representation (5.1), (6.11) reads immediately

$$\mathcal{I} = (2\pi)^{-n} \int_{\mathbb{R}^n} d^n p \, \mathrm{tr}\{\ldots \hat{\mathbf{C}}_\alpha(\mathbf{p}) \ldots \hat{\mathbf{\Gamma}}_\beta(\mathbf{p}) \ldots (-)\Delta\hat{\mathbf{\Gamma}}_\gamma(\mathbf{p}) \ldots\}. \tag{6.12}$$

We have to calculate the above Fourier transforms. Using Eq. (3.1) and well-known properties of Fourier transforms, we have

$$\hat{\mathbf{C}}(\mathbf{p}) = -ip\varepsilon_{rr}(\hat{p}) \cdot \hat{\mathbf{\Gamma}}(\mathbf{p}); \qquad \Delta\hat{\mathbf{\Gamma}} = -p^2\hat{\mathbf{\Gamma}}. \tag{6.13}$$

Inverting (6.13) by using (5.8) for $r = s$, and tensorial identities (3.9)–(3.12), we find

$$\hat{\Gamma}(p) = p^{-1}\{\delta_{rr}(\hat{p} \otimes \hat{p}) \mathscr{A}[p] + (-1)^{r^2+1} \delta_{2r+1,n}(-i)\varepsilon_{rr}(\hat{p}) \mathscr{B}[p]\}. \tag{6.14}$$

Using isomorphism (5.13) gives the rules[10]

$$\hat{\Gamma} \to p^{-1}(\mathscr{A} + \varepsilon\mathscr{B}), \qquad \Delta\hat{\Gamma} \to p(\mathscr{A} + \varepsilon\mathscr{B}).$$

Using this isomorphism in (6.12), as in the previous section, and taking care of the numerical factors, we find the theorem:

Theorem III. *Consider in* $\mathbb{R}^n$, *N manifolds* $\mathcal{C}_\alpha$ *of dimensions* $r = (n-1)/2$, *n being odd. The integral*

$$\mathcal{I} = \int_{G \text{ motions}} (\ldots I_{\alpha\alpha+1} \ldots M_{\beta\beta+1} \ldots C_{\gamma\gamma+1} \ldots) d\mathcal{G}$$

10 $(-1)^{r^2+1}$ preceding $\mathscr{B}$ has been dropped, because Eq. (5.21) gives $(-1)^{r^2+1} \equiv 1$

of the cyclic product of linking numbers $I_{\alpha\alpha+1}$, of mutual inductances $M_{\beta\beta+1}$ and of contact distributions $C_{\gamma\gamma+1}$, over the group of Euclidean motions (translations and rotations) of the manifolds, can be factorized into the single integral

$$\mathscr{I} = \mathscr{j} \int_0^\infty dp p^{n-1} \mathscr{P}_{\text{even}}[p], \tag{6.15}$$

where $\mathscr{j} = \dfrac{S_{n-1}}{(2\pi)^n} \dfrac{(n-1)!}{(r!)^2}$, *and* $\mathscr{P}_{\text{even}}$ *is the even part in* ε *of the algebraic product*

$$\begin{aligned} \mathscr{P} &\equiv [\dots(\varepsilon\mathscr{A}_\alpha + \mathscr{B}_\alpha) \dots p^{-1}(\mathscr{A}_\beta + \varepsilon\mathscr{B}_\beta) \dots p(\mathscr{A}_\gamma + \varepsilon\mathscr{B}_\gamma) \dots] \\ &\equiv \mathscr{P}_{\text{even}} + \varepsilon\mathscr{P}_{\text{odd}} \end{aligned} \tag{6.16}$$

calculated with the rule $\varepsilon^2 = (-1)^{r^2+1}$ $(\equiv(-1)^{r+1})$, *and built with obvious correspondence rules.*

Theorem III generalizes Theorem (6.18) of [8]. It yields in particular the interpretation for the *odd* part $\mathscr{Y}$ of product (5.15). One checks indeed that $p^{-1}\mathscr{Y}$ (respectively $p\mathscr{Y}$) gives the *even* part of (6.16) for the product of $N-1$ linking numbers and of one single mutual inductance (respectively one contact). More generally, we note that a linking number I on one hand, and an inductance M or a contact C on the other, have *opposite parities with respect* to ε. Furthermore two factors M and C annihilate each other according to the equivalence rule [see (6.16)]:

$$MC \leftrightarrow (-1)^{r^2+1} I^2. \tag{6.17}$$

Until now, dimension r of the manifolds was fixed at $2r+1=n$, so that I *and* (M, C) were simultaneously defined. If we restrict ourselves to inductances and contacts, the common dimension r can be arbitrary and differ from $(n-1)/2$. Only $\mathscr{A}$ functions exist in this case. $\mathscr{I}$ reads for instance for N inductances:

$$\int_{G_2 \times \dots \times G_N} \prod_{\alpha=1}^{N} M_{\alpha\alpha+1} d\mathscr{g} = \mathscr{j} \int_0^\infty dp p^{n-1-N} \prod_{\alpha=1}^{N} \mathscr{A}_\alpha. \tag{6.18}$$

If one considers two manifolds only, Theorem III can be also given in direct space. The integral (6.11) can indeed be calculated in direct space for $N=2$, as it has been done in Sect. 4 for the kinematic linking integral of two manifolds. We refer to [8] where a similar calculation has been done for 1-curves. The kinematic integrals $\int M^2$, $\int C^2$, $\int IM$, $\int IC$, $\int MC \equiv \int I^2$ (provided they exist) are given by factorization theorems analogous to Theorem I, where the characteristic functions $\mathscr{A}(\varrho), \mathscr{B}(\varrho)$ are replaced by some of their primitives or derivatives [8]. Similar results hold here and can be obtained by starting either from Eqs. (6.11), (3.8), and (3.17), or from Theorem III by inverting the Fourier transforms.

Convergence. The general integral $\mathscr{I}$ (6.9) can be divergent. Inductances bring in long distance divergences $(p \to 0)$, while contacts bring in short distance divergences $(p \to \infty)$ [rule (6.16)]. The convergence must be checked in each case, with the help of the asymptotic behaviours of $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ (Sect. 5). For instance, integral (6.18) is defined for $N \leqq n-1$, being otherwise infrared divergent at $p=0$, if functions $\mathscr{B}$ appear.

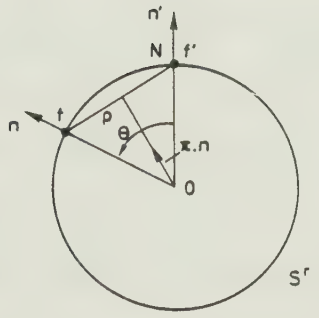


Fig. 11. Coordinates on sphere S^r

7. Particular Geometrical Shapes

7.1. The Spheres

We consider the sphere S^r, of dimension r and radius R, embedded in $\mathbb{R}^n$ ($r \leqq n-1$):

$$\begin{cases} x_1^2 + \ldots + x_{r+1}^2 = R^2 \\ x_j = 0, \quad r+2 \leqq j \leqq n. \end{cases} \tag{7.1}$$

Leaving aside the x_j's, for $j \geqq r+2$, the sphere S^r, considered as embedded in a subspace $\mathbb{R}^{r+1}$, is a hyperplane manifold (Sect. 4). Thus $\mathscr{B} = 0$ and function $\mathscr{A}$ (4.25) reads

$$\mathscr{A}(\varrho) = r^{-1}\varrho^{1-r} \int \delta(\varrho - \|\mathbf{f} - \mathbf{f}'\|)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{n}') dS_r dS_r', \tag{7.2}$$

where $\mathbf{n}$ and $\mathbf{n}'$ are the normal unit vectors at f and f', and where $\mathbf{\Pi} \equiv \mathbb{1} - \hat{ff}' \otimes \hat{ff}'$ is the projector orthogonal to $\mathbf{f} - \mathbf{f}'$.

Let f' be the North pole of S^r and θ be the cone angle $(0f', 0f)$ (Fig. 11):

$$\begin{aligned} \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}' &= \cos\theta, \quad \theta \in [0, \pi] \\ \mathbf{n} \cdot \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{n}' &= \cos^2\theta/2, \quad \|\mathbf{f} - \mathbf{f}'\| = 2R \sin\theta/2. \end{aligned} \tag{7.3}$$

Besides θ, the position of point f is given by $r-1$ other spherical angles belonging to the unit sphere S^{r-1} and the measure on S^r reads $dS_r = R^r (\sin\theta)^{r-1} d\theta dS_{r-1}$. This, together with (7.3), gives

$$\begin{aligned} \mathscr{A}(\varrho) &= r^{-1}\varrho^{1-r} S_r S_{r-1} \int_0^\pi \delta(\varrho - 2R\sin\theta/2) \cos^2\theta/2 (\sin\theta)^{r-1} d\theta \\ &= \frac{S_{r-1}}{r} S_r R^r (1 - \varrho^2/4R^2)^{r/2} \theta(2R - \varrho). \end{aligned} \tag{7.4}$$

For a circle S^1 ($r=1$), (7.4) coincides with the result of Pohl [6]. As expected from (4.16): $\mathscr{A}(0) = \frac{S_{r-1}}{r} S$, where $S = S_r R^r$ is the area of sphere S^r. As expected also, the finite support of $\mathscr{A}$ ends at the diameter $2R$.

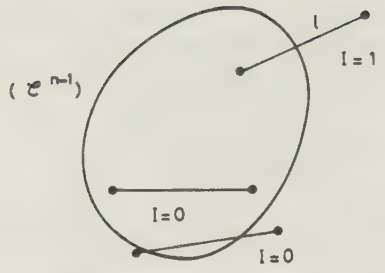


Fig. 12. Linking number of two points at a fixed distance l, with a hypersurface $\mathscr{C}^{n-1}$

7.2. Zero Dimensional Case

As a limiting case, let us consider a manifold made of two points: $\mathscr{C}_0 = \{\mathbf{g}_0, \mathbf{g}'_0\}$ in $\mathbb{R}^n$, separated by a fixed distance l. $\mathscr{C}_0$ is zero dimensional ($r=0$) and thus it can be linked with any closed hypersurface $\mathscr{C}^{n-1}$ of $\mathbb{R}^n$. $\mathscr{C}^{n-1}$ divides space $\mathbb{R}^n$ into interior $\mathscr{C}^+$ and exterior $\mathscr{C}^-$. The linking number $I(\mathscr{C}^{n-1}, \mathscr{C}_0)$ is then defined by $I=+1$ if $g_0 \in \mathscr{C}^+$ and $g'_0 \in \mathscr{C}^-$, $I=-1$ if $g'_0 \in \mathscr{C}^+$ and $g_0 \in \mathscr{C}^-$, and $I=0$ otherwise. $\mathscr{C}_0$ and $\mathscr{C}^{n-1}$ are thus linked whenever g_0 and g'_0 stay on opposite sides of boundary surface $\mathscr{C}^{n-1}$ (Fig. 12).

The set $\mathscr{C}_0$ can be considered as the limiting case of a zero dimensional sphere S^0 of radius R, $2R=l$. Thus, taking the limit $r \to 0$ in (7.4) gives immediately the $\mathscr{A}$-function of $\mathscr{C}_0$:

$$\mathscr{A}_0(\varrho) = 2\theta(l-\varrho), \tag{7.5}$$

which can also be calculated from (4.6). In Fourier space $\mathscr{A}_0$ (5.7a) reads accordingly

$$\mathscr{A}_0[p] = -\frac{(2\pi)^{n/2}}{S_{n-1}} p^{-1} J_{\frac{n}{2}-1}(pl)/(pl)^{\frac{n}{2}-1}\ ^{11}.$$

The function $\mathscr{B}$ of $\mathscr{C}_0$ vanishes for $n=2r+1=1$, and does not exist for $n \geqq 2$.

The linking integral (4.10) of $\mathscr{C}_0$ and of a hypersurface $\mathscr{C}^{n-1}$ reads therefore

$$\langle \int I^2 d^n x \rangle = \frac{2}{S_{n-1}} \int_0^l d\varrho \mathscr{A}(\varrho), \tag{7.6}$$

where $\mathscr{A}$ is associated with closed hypersurface $\mathscr{C}^{n-1}$. This formula gives the overlap probability for a segment and a closed hypersurface. This generalizes a result by Pohl [6] for segments and curves in plane $\mathbb{R}^2$.

For $l \to \infty$, one of the points at most lies inside $\mathscr{C}^{n-1}$, and $\langle \int I^2 \rangle$ equals two times the interior volume $V_{\text{int}}(\mathscr{C}^{n-1})$ of $\mathscr{C}^{n-1}$. Thus we get the simple formula

$$V_{\text{int}}(\mathscr{C}) = \frac{1}{S_{n-1}} \int_0^\infty d\varrho \mathscr{A}(\varrho), \tag{7.7}$$

11 For $p \to \infty$, $\mathscr{A}_0[p]$ is not given by (5.28), which holds only for $r>0$ (see Appendix F)

valid for any closed hypersurface $\mathscr{C}$ in $\mathbb{R}^n$. This can be checked for instance for the sphere S^r considered as a hypersurface in $\mathbb{R}^{r+1}$. Using (7.4) and properties of the Euler Γ-function, we obtain $S_r^{-1}\int_0^\infty \mathscr{A}_{S^r}(\varrho)d\varrho = \frac{S_r}{r+1}R^{r+1}$, which is exactly the $(r+1)$-volume of the interior of sphere S^r in space $\mathbb{R}^{r+1}$.

7.3. Topological Second Virial Coefficient for Spheres

Consider a gas of spheres S^r of radius R moving in space $\mathbb{R}^n$ with

$$n = 2r+1. \tag{7.8}$$

Their phase space is restricted by the fact that they make no links together. For two spheres the linking number I can only be equal to 0 or ± 1. Therefore $\mathscr{I}$ reads

$$|\mathscr{I}| = \left\langle \int_{\substack{\text{top. excluded}\\ \text{volume}}} d^n x \right\rangle \tag{7.9}$$

and measures the volume in space of translations x, averaged over angular motions, over which the spheres are linked. This is exactly the topological excluded volume. Then the virial expansion of the pressure Π [9] of the gas of spheres at concentration $\mathbb{C}$, reads

$$\beta\Pi|_{\text{topol.}} = \mathbb{C} + \tfrac{1}{2}|\mathscr{I}|\mathbb{C}^2 + \ldots. \tag{7.10}$$

The topological excluded volume $\mathscr{I}$ for two r-spheres is thus given by Theorem (4.10): $|\mathscr{I}| = \frac{(r!)^2}{(2r)!}S_{2r}^{-1}\int_0^\infty d\varrho \mathscr{A}_{S^r}^2(\varrho)$. We get by using (7.4) and properties of Euler Γ-functions:

$$|\mathscr{I}| = \frac{(S_{r-1}S_r)^2}{S_{2r}}\frac{[(r-1)!]^2}{(2r)!}R^{2r}\int_0^{2R}(1-\varrho^2/4R^2)^r d\varrho = \frac{2}{2r+1}S_{2r}R^{2r+1}. \tag{7.11}$$

One must notice, according to (7.8) that $|\mathscr{I}| = 2V_n(R)$, where $V_n(R) \equiv \frac{S_{n-1}}{n}R^n$ is the interior volume in $\mathbb{R}^n$ of the $2r$-sphere S^{2r}, generated by the rotations in $\mathbb{R}^n$ of a sphere S^r about its centre. Thus, we finally have

$$\beta\Pi|_{\text{topol.}} = \mathbb{C} + V_n(R)\mathbb{C}^2 + \ldots, \tag{7.12}$$

for a gas of *nonlinked* S^r-spheres.

This can be compared with the pressure of a gas of *hard* spheres S^{n-1} in $\mathbb{R}^n$. In this case, the excluded volume is obviously that of a S^{n-1}-sphere of radius $2R$: $V_n(2R) = 2^n V_n(R)$, leading to the virial expansion:

$$\beta\Pi|_{\text{hard sph.}} = \mathbb{C} + 2^{n-1}V_n(R)\mathbb{C}^2 + \ldots. \tag{7.13}$$

The topological excluded volume is evidently smaller than that of hard spheres. Both are equal only for $n = 1$. This corresponds to the obvious fact that, in one dimension, the notions of link and overlap of two intervals S^0 coincide.

Conclusion

In this article, we considered the Gauss linking number I in $\mathbb{R}^n$ of two closed manifolds of dimensions r and s, with $r+s+1=n$. We also defined the mutual inductances M and contact distributions C of closed manifolds, which are closely related to I. This study is quite general. The physical cases $n=1$ to 3 are contained in it. For general n, all the cases $r+s+1=n$, $0 \leqq r \leqq n-1$ are treated, going from sets of points to hypersurfaces.

We have introduced a new, compact tensorial formalism, which underlies the calculation of scalar quantities like I, M, and C. The new mathematical tool we introduced is the inductance tensor Γ, a $2r$ tensor associated with any manifold of dimension r. We believe that such a tensor Γ, and objects similar to it, are important and quite basic for such studies of topology, potential theory and electromagnetism, and provide a generic method. Using group theory, we proved a key lemma, which shows that Γ has two and only two distinct parts, each of which generates characteristic functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ of a manifold $\mathscr{C}$. The calculation of $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ was reduced by this method to a direct application of the well-known Gauss theorem of electromagnetism. This completely elucidates the origin and the form of $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$. The set of values $\mathscr{A}(\varrho)$ yields a scanning of the geometrical shapes of manifold $\mathscr{C}$ at distance ϱ. $\mathscr{A}$ interpolates in particular between the area of $\mathscr{C}$ and its inner volume, when $\mathscr{C}$ is a hypersurface. $\mathscr{B}$, on the other hand, is quite peculiar, being directly proportional to the average linking number of $\mathscr{C}$ with its own translated images. As a consequence, we have found that $\mathscr{B}$ appears only for a manifold of dimension $(n-1)/2$ with $n=3+4q=3, 7, 11, \ldots$! Luckily enough, $\mathbb{R}^3$ is generic. We calculated the kinematic linking integral $\mathscr{I}=\langle \int I^2 d^n x \rangle$ over the group of motions of two manifolds $\mathscr{C}_1$ and $\mathscr{C}_2$. We established a general theorem giving $\mathscr{I}$ as the single integral of products $\mathscr{A}_1\mathscr{A}_2+\mathscr{B}_1\mathscr{B}_2$, factorized over manifolds 1 and 2. As an application, the topological excluded volume $V \equiv \mathscr{I}$ of hyperspheres was calculated. In general, $\mathscr{I}$ can provide useful numerical information on the relevance of topological constraints. In particular, the problem of a further statistical average over the deformations of the manifolds is solved by the factorization theorem. One has simply to *average independently* the characteristic functions.

More generally, the theory of rings (like polymer rings), or closed surfaces, with topological constraints, could be tentatively described by a partition function

$$Z = \mathrm{Tr} \exp\{-\beta \mathscr{H} - g I^2\},$$

where $\mathscr{H}$ is the Hamiltonian. The limit of large values of g, $g \to \infty$, would select configurations such that $I=0$ (alas not necessarily unlinked). Thus, expanding in powers of g, the integral $\mathscr{I}=\langle \int I^2 \rangle$ gives the first moment of Z. It would then be necessary, but difficult, to calculate the higher order moments for studying the large g limit of the theory.

We gave in this article a generalization in another direction by considering N manifolds, and the cyclic product of their successive linking numbers. The integral of this linking product over the group of motions of the N manifolds, has been shown to factorize completely in Fourier space. The factors read $\varepsilon\mathscr{A}+\mathscr{B}$, and are associated with one manifold only. The objects $(1, \varepsilon)$ obey special algebraic rules.

The same algebra $\{\mathscr{A}, \mathscr{B}\}$ with coefficients $(1, \varepsilon)$ has been shown to describe a quite large class of topological and electromagnetic quantities. Defining mutual inductances M and contacts C of manifolds in $\mathbb{R}^n$, we considered cyclic products, the factors of which are quantities I, M or C. We established a general theorem giving the integral of these products over the group of motions of the manifolds. We showed that this integral factorizes over the same set of characteristic functions $\mathscr{A}$ and $\mathscr{B}$ of the manifolds. These theorems allow practical or numerical calculations of these integrals, which are reduced by the theory to integrals over one single momentum variable.

All the quantities considered here were arranged in a cycle, going from manifolds 1 to N. Work remains to be done for calculating kinematic integrals involving multiple crossed terms, as in usual cluster expansions in statistical mechanics. It would be an important step towards a general theory of topological constraints.

Hopefully, these mathematical methods and results could be useful in topology, electromagnetism and in statistical mechanics.

Appendix A

Proof of Gauss' Formula

Equation (2.4) can be written $I = \int\limits_{\mathscr{C}_1 \times \mathscr{C}_2} \omega$, where ω is the mixed $(r+s)$-form:

$$\omega = H_k(\mathbf{f}-\mathbf{g})\varepsilon^{ki_1 \ldots i_r j_1 \ldots j_s}(df_{i_1} \wedge \ldots \wedge df_{i_r})(dg_{j_1} \wedge \ldots \wedge dg_{j_s}) \tag{A.1}$$

with

$$H_k \equiv -[S_{n-1}(n-2)r!s!]^{-1} \frac{\partial}{\partial f_k} \|\mathbf{f}-\mathbf{g}\|^{-(n-2)}. \tag{A.2}$$

Stoke's theorem gives

$$I = \int\limits_{\mathscr{S}(\mathscr{C}_1) \times \mathscr{C}_2} d_f \omega, \tag{A.3}$$

where $\mathscr{S}(\mathscr{C}_1)$ is a Seifert-surface of $\mathscr{C}_1$ such that $\partial \mathscr{S}(\mathscr{C}_1) = \mathscr{C}_1$. The exterior derivative $d_f\omega$ of ω with respect to f is by definition

$$d_f\omega \equiv \partial_l H_k \varepsilon^{ki_1 \ldots i_r j_1 \ldots j_s}(df_l \wedge df_{i_1} \wedge \ldots \wedge df_{i_r})(dg_{j_1} \wedge \ldots \wedge dg_{j_s}). \tag{A.4}$$

Substituting the trivial identity $df_l \wedge df_{i_1} \wedge \ldots \wedge df_{i_r} = \frac{1}{(r+1)!} \frac{1}{s!} \varepsilon^{li_1 \ldots i_r l_1 \ldots l_s} \varepsilon^{l' k_1 \ldots k_r l_1 \ldots l_s}(df_{l'} \wedge df_{k_1} \wedge \ldots \wedge df_{k_r})$ into (A.4) and summing over indices i_1 to i_r, we get:

$$d_f\omega = \partial_l H_k \frac{1}{r+1} \frac{1}{s!} \delta^{kj_1 \ldots j_s}_{ll_1 \ldots l_s} \varepsilon^{l' k_1 \ldots k_r l_1 \ldots l_s}(df_{l'} \wedge df_{k_1} \wedge \ldots \wedge df_{k_r})(dg_{j_1} \wedge \ldots \wedge dg_{j_s}).$$

Then, expanding the generalized Kronecker delta with respect to indice l [14]:

$$\delta^{kj_1 \ldots j_s}_{ll_1 \ldots l_s} = \delta^k_l \delta^{j_1 \ldots j_s}_{l_1 \ldots l_s} - \delta^{j_1}_l \delta^{kj_2 \ldots j_s}_{l_1 \ldots l_s} + \ldots, \tag{A.5}$$

we see that $d_f\omega$ can be written as the sum of two terms:

$$d_f\omega = \partial_l H_l \frac{1}{r+1} \varepsilon^{l' k_1 \dots k_r j_1 \dots j_s} (df_{l'} \wedge df_{k_1} \wedge \dots \wedge df_{k_r})(dg_{j_1} \wedge \dots \wedge dg_{j_s}) + d_g\omega' ,$$

where $d_g\omega'$ is the exterior derivative with respect to g of a second form ω' coming from the second term of (A.5) $\left(\text{use Definition (A.4) and } \frac{\partial H}{\partial f_j} = -\frac{\partial H}{\partial g_j}\right)$. Thus we find the exterior derivative of a form of type (A.1):

$$\omega = \det(H, d\mathscr{F}_r, d\mathscr{G}_s)$$

$$d_f\omega = \frac{1}{r+1} (\operatorname{div} H) \det(d\mathscr{F}_{r+1}, d\mathscr{G}_s) + d_g\omega' . \tag{A.6}$$

Inserting (A.6) into (A.3) gives

$$I = \int_{\mathscr{S}(\mathscr{C}_1) \times \mathscr{C}_2} \frac{1}{r+1} (\operatorname{div} H) \det(d\mathscr{F}_{r+1}, d\mathscr{G}_s) ,$$

by using $\int_{\mathscr{C}_2} d_g\omega' = \int_{\partial\mathscr{C}_2 = 0} \omega' = 0$. Using Poisson equation for H (A.2) yields $\operatorname{div} H = \frac{1}{r!s!} \delta(\mathbf{f} - \mathbf{g})$, and finally

$$I = \frac{1}{(r+1)!s!} \int_{\mathscr{S}(\mathscr{C}_1) \times \mathscr{C}_2} \delta(\mathbf{f} - \mathbf{g}) \det(d\mathscr{F}_{r+1}, d\mathscr{G}_s) (\in \mathbb{Z}) . \tag{A.7}$$

When explicit variables are introduced on both manifolds [see (2.10)], (A.7) reads:

$$I = \int \delta(\mathbf{f} - \mathbf{g}) \det\left(\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial w_1}, \dots, \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial w_{r+1}}, \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial v_1}, \dots, \frac{\partial \mathbf{g}}{\partial v_s}\right) (dw_1 \wedge \dots \wedge dw_{r+1})(dv_1 \wedge \dots \wedge dv_s), \tag{A.8}$$

which corresponds to the geometrical definition (1.7) Q.E.D.

Appendix B

Proof of Lemma (3.6) *for Tensor* Γ

Consider a tensor $\Gamma(\mathbf{y})|_{i_1 \dots i_r, j_1 \dots j_r}$, which has the following properties:

B.1 Γ depends on only one vector $\mathbf{y}$ of $\mathbb{R}^n$.

B.2 Γ is skew-symmetric with respect to the set of indices i_a, $a = 1, \dots, r$ and separately skew-symmetric with respect to the set of indices j_b, $b = 1, \dots, r$.

B.3 All its divergences (in number $2r$) vanish.

Then we want to prove that Γ has necessarily the form

$$\Gamma(\mathbf{y})|_{i_1 \dots i_r, j_1 \dots j_r} = \delta^{i_1 \dots i_r l}_{j_1 \dots j_r l'} \partial_l \partial_{l'} \Phi(\|y\|) + \delta_{2r+1,n} \varepsilon^{i_1 \dots i_r j_1 \dots j_r l} \cdot \partial_l \Psi(\|y\|) + U^{i_1 \dots i_r}_{j_1 \dots j_r} , \tag{B.4}$$

where Φ and Ψ are two arbitrary functions, and $\partial_l \equiv \frac{\partial}{\partial y_l}$. $\mathbf{U}$ is a harmonic tensor linear in $\mathbf{y}$ satisfying (B.2) and (B.3)[12]. Conversely, all tensors (B.4) satisfy conditions (B.1)–(B.3). Property (B.1) means that the transformation properties of Γ are given by those of vector $\mathbf{y}$. Then we use a theorem analogous to a main theorem on the invariants of orthogonal group $O(n)$, which can be found in Weyl's book [12]. Tensor Γ is built with the Kronecker delta $\delta_{ll'}$, the components y_l of $\mathbf{y}$ and the completely skew-symmetric n-tensor $\varepsilon^{l_1 \cdots l_n}$. The other factors will be invariants, i.e. functions of modulus $\|y\|$. It is equivalent to consider, instead of components y_l, the dual differentiation operators $\partial_l \equiv \frac{\partial}{\partial y_l}$ as elementary bricks for building Γ. The equivalence can be seen in Fourier space, where ∂_l generates components of the momentum variable. Using differentiation signs is more convenient for dealing with scalar divergence properties. These differentiation operators act on functions of the modulus $\|y\|$.

Consider then a component $\Gamma_{i_1 \ldots i_r, j_1 \ldots j_r}$. Because of the skew-symmetry property (B.2), no symmetric terms $\delta_{i_a i_{a'}}$, $\delta_{j_b j_{b'}}$, and $\delta_{i_a \partial_{i_{a'}}}$ or $\partial_{j_b} \partial_{j_{b'}}$ appear. One can have only terms:

$$\delta_{ij}, \quad \partial_i, \quad \partial_j \quad \text{and} \quad \partial_i \partial_j. \tag{B.5}$$

No monomials of higher degree in ∂ appear, because they would involve symmetrically at least two indices i or two j's.

Consider now the skew-symmetric tensor ε. It can bear some indices i and some j's: $\varepsilon^{i_a \cdots j_b \cdots}$. *Let us first assume that*

$$2r \leqq n-1. \tag{B.6}$$

Then the set $i_1 \ldots i_r, j_1 \ldots r_r$ will not saturate the n indices of tensor ε. The $n-2r$ remaining indices l of ε must necessarily be contracted with components ∂_l of the gradient. If

$$2r < n-1, \tag{B.7}$$

at least two dummy indices l, l' appear and $\varepsilon^{i_a \cdots j_b \cdots ll'} \partial_l \partial_{l'} = 0$. Thus, *if* $2r < n-1$, *no term involving tensor* ε *can appear in* Γ.

If $2r = n-1$, the only possibility is given by a term

$$\varepsilon^{i_1 \cdots i_r j_1 \cdots j_r l} \partial_l, \tag{B.8}$$

which satisfies properties (B.1) and (B.2).

If condition (B.6) is not satisfied, the number of indices $2r \geqq n$ allows much more possibilities. For instance, a term $\varepsilon^{i_1 \cdots i_p j_1 \cdots j_p} \delta_{i_{p+1} j_{p+1}} \ldots \delta_{i_r j_r}$, with $2p = n$, and antisymmetrized, could appear in Γ. However, we show later that a *duality* property exists for tensor Γ, because of (B.3), which relates tensor Γ with a large number of indices $2r \geqq n-1$ to a dual tensor with a small number of indices $2s \leqq n-1 (r+s+1=n)$. We thus prove first the lemma in case (B.6).

---

12 We give first the full group theoretic argument. The fact that $\mathbf{U}=0$ for the actual Γ (3.2) is left to the end

I. Case $2r \leqq n-1$. $\Gamma_{i_1 \dots i_r, j_1 \dots j_r}$ reads, according to (B.5) and (B.8)

$$\sum_{\sigma} \delta_{i_1 j_{\sigma(1)}} \dots \delta_{i_r j_{\sigma(r)}} \varphi_\sigma(\|y\|) + \sum_{a=1}^{r} \sum_{\sigma} \delta_{i_1 j_{\sigma(1)}} \dots \hat{\delta}_{i_a j_{\sigma(a)}} \dots \delta_{i_r j_{\sigma(r)}}$$
$$\cdot \partial_{i_a} \partial_{j_{\sigma(a)}} \varphi_\sigma^{(a)}(\|y\|) + \delta_{2r+1,n} \varepsilon^{i_1 \dots i_r j_1 \dots j_r l} \partial_l \Psi(\|y\|), \tag{B.9}$$

where σ is a permutation of $1, \dots, r$. The φ's and Ψ are arbitrary functions. The notation $\hat{\delta}_{i_a j_{\sigma(a)}}$ means that this factor is missing.

First of all, one must remark that the last term of (B.9)

$$\delta_{2r+1,n} \varepsilon^{i_1 \dots i_r j_1 \dots j_r l} \partial_l \Psi \tag{B.10}$$

satisfies trivially properties (B.1) and (B.2) and also the divergence property (B.3). Thus this term is always present in Γ, provided that $2r+1, = n$, and we drop it from now on. Now, the skew-symmetry property (B.2) gives immediately

$$\varphi_\sigma = \varepsilon(\sigma) \varphi_{\mathrm{id}}, \qquad \varphi_\sigma^{(a)} = \varepsilon(\sigma) \varphi_{\mathrm{id}}^{(a)}, \tag{B.11}$$

where $\varepsilon(\sigma)$ is the signature of σ, and id the identity permutation. Removing the subscript id, the unknown functions are φ, $\varphi^{(1)}, \dots, \varphi^{(r)}$. We introduce the delta tensor (2.7), and tensor Γ (B.9) reads exactly, owing to (B.11):

$$\Gamma_{i_1 \dots i_r, j_1 \dots j_r}(y) = \delta^{i_1 \dots i_r}_{j_1 \dots j_r} \varphi(\|y\|) + \sum_{a=1}^{r} \delta^{i_1 \dots l \dots i_r}_{j_1 \dots j_a \dots j_r} \partial_l \partial_{i_a} \varphi^{(a)}(\|y\|). \tag{B.12}$$

Let us fully exploit the skew-symmetry with respect to indices i_a. Consider two particular indices i_a and i_b. The only terms of (B.12) which are not obviously skew-symmetric under exchange of i_a and i_b are $\delta^{i_1 \dots l \dots i_r}_{j_1 \dots j_a \dots j_r} \partial_l \partial_{i_a} \varphi^{(a)} + \delta^{i_1 \dots l \dots i_r}_{j_1 \dots j_b \dots j_r} \partial_l \partial_{i_b} \varphi^{(b)}$. Taking the partial trace $i_{a'} = j_{a'}$ for $a' \neq (a, b)$ we get the object

$$\mathcal{O}^{i_a i_b}_{j_a j_b} = \delta^{l i_b}_{j_a j_b} \partial_l \partial_{i_a} \varphi^{(a)} + \delta^{i_a l}_{j_a j_b} \partial_l \partial_{i_b} \varphi^{(b)},$$

which must satisfy $\mathcal{O}^{i_a i_b}_{j_a j_b} = -\mathcal{O}^{i_b i_a}_{j_a j_b}$. Expanding the $\delta^{li}_{jj'}$, we find:

$$\partial_i \partial_j \varphi^{(a)} = \partial_i \partial_j \varphi^{(b)} + c \delta^i_j \quad \forall i, j, \tag{B.13}$$

where c is a constant. The contribution of $c\delta^{i_a}_l$ to (B.12) can be absorbed in the first term of (B.12) and we can set in (B.12):

$$\forall a, \qquad \varphi^{(a)} = -\Phi, \tag{B.14}$$

where Φ is an arbitrary function of $\|y\|$.

Using the expansion with respect to l':

$$\delta^{i_1 \dots i_r l}_{j_1 \dots j_r l'} = \delta^{i_1 \dots i_r}_{j_1 \dots j_r} \delta^l_{l'} - \sum_{a=1}^{r} \delta^{i_a}_{l'} \delta^{i_1 \dots l \dots i_r}_{j_1 \dots j_a \dots j_r} \tag{B.15}$$

and using (B.14), we may write (B.12) as

$$\Gamma^{i_1 \dots i_r}_{j_1 \dots j_r} = \delta^{i_1 \dots i_r}_{j_1 \dots j_r} (\varphi - \Delta\Phi) + \delta^{i_1 \dots i_r l}_{j_1 \dots j_r l'} \partial_l \partial_{l'} \Phi. \tag{B.16}$$

This is the general form of a tensor satisfying to properties (B.1) and (B.2) and with $2r < n-1$. Let us now exploit the property (B.3). The divergences of the second term of (B.16) all vanish because by skew-symmetry $\delta^{\dots i_a \dots l}_{\dots \dots \dots} \partial_{i_a} \partial_l = 0$. The first term

of (B.16) is divergence-free if $\nabla(\varphi - \Delta\Phi) = 0$. Thus: $\varphi - \Delta\Phi = C$, where C is a constant. This constant term can in fact be absorbed in the second term of (B.16), by remarking trivially that $\delta^{i_1 \dots i_r}_{j_1 \dots j_r} C = \delta^{i_1 \dots i_r l}_{j_1 \dots j_r l'} \partial_l \partial_{l'} \left[\frac{C}{2(n-r)} y^2 \right]$. Remembering that a term (B.10) also exists, we thus have proved that tensor Γ, for $2r \leqq n-1$, has the form

$$\Gamma = \delta^{\dots l}_{\dots l'} \partial_l \partial_{l'} \Phi + \delta_{2r+1,n} \varepsilon^{\dots l} \partial_l \Psi . \quad \text{Q.E.D.} \tag{B.16a}$$

II. Case $2r > n-1$. Here, the number of indices $2r$ is great enough to allow *a priori* much more possibilities than in (B.9). Here the vanishing divergence property (B.3) plays a crucial role. We define the *dual tensor* of Γ:

$$K^{l_1 \dots l_s}_{k_1 \dots k_s} \equiv \varepsilon^{l_1 \dots l_s i_1 \dots i_r} \varepsilon_{k_1 \dots k_s l j_1 \dots j_r} \Gamma^{i_1 \dots i_r}_{j_1 \dots j_r}, \tag{B.17}$$

The number s satisfies, as before $r+s+1=n$ and $2r > n-1$ implies

$$2s < n-1 . \tag{B.18}$$

Thus, for tensor $\mathbf{K}$, we are in case *I*. The dual tensor $\mathbf{K}$ satisfies trivially (B.1) (B.2) but not (B.3). However, we have proved above that the general form of a tensor (B.1) and (B.2) is given by (B.16):

$$K^{l_1 \dots l_s}_{k_1 \dots k_s} = \delta^{l_1 \dots l_s}_{k_1 \dots k_s} \tilde{\varphi} + \delta^{l_1 \dots l_s l}_{k_1 \dots k_s l'} \partial_l \partial_{l'} \tilde{\Phi}, \tag{B.19}$$

where $\tilde{\varphi}(\|y\|)$, $\tilde{\Phi}(\|y\|)$ are arbitrary. The tensor Γ can be obtained back from $\mathbf{K}$.

We have indeed

$$\begin{aligned} (\varepsilon\partial)^2 \mathbf{K} &\equiv \varepsilon^{l_1 \dots l_s l' i_1 \dots i_r} \varepsilon_{k_1 \dots k_s l'' j_1 \dots j_r} \partial_{l'} \partial_{l''} K^{l_1 \dots l_s}_{k_1 \dots k_s} \\ &= (s!r!)^2 \Delta \Gamma^{i_1 \dots i_r}_{j_1 \dots j_r} . \end{aligned} \tag{B.20}$$

For proving it, one substitutes (B.17) into (B.20) and finds

$$(\varepsilon\partial)^2 \mathbf{K} = (s!)^2 \delta^{l' i_1 \dots i_r}_{l i_1 \dots i_r} \delta^{l'' j_1 \dots j_r}_{l j_1 \dots j_r} \partial_{l'} \partial_{l''} \Gamma^{i_1 \dots i_r}_{j_1 \dots j_r} .$$

If $l' = i_a$ a term $\partial_{i_a} \Gamma^{\dots i_a \dots} = 0$ appears [use (B.3)]. Likewise, $l'' = j_b$ gives $\partial_{j_b} \Gamma_{\dots j_b \dots} = 0$.

Thus $l' = l'' = l$ and $(\varepsilon\partial)^2 \mathbf{K}$ reads $(s!)^2 \delta^{i_1 \dots i_r}_{i_1 \dots i_r} \delta^{j_1 \dots j_r}_{j_1 \dots j_r} \Delta \Gamma^{i_1 \dots i_r}_{j_1 \dots j_r}$, which gives (B.20). Property (B.3) is crucial for (B.20) to hold. Substituting (B.19) into $(\varepsilon\partial)^2 \mathbf{K}$ (B.20), and making some manipulations on numerical tensors [use (2.8) (2.9)] finally give

$$[(\varepsilon\partial)^2 K]^{i_1 \dots i_r}_{j_1 \dots j_r} = (s!)^2 \delta^{i_1 \dots i_r l'}_{j_1 \dots j_r l''} \partial_{l'} \partial_{l''} (\tilde{\varphi} + \Delta\tilde{\Phi}) .$$

Therefore, owing to (B.20), we get the Poisson equation

$$\Delta \Gamma^{i_1 \dots i_r}_{j_1 \dots j_r} = \delta^{i_1 \dots i_r l}_{j_1 \dots j_r l'} \partial_l \partial_{l'} \varphi \tag{B.21}$$

with $\varphi = (r!)^{-2} (\tilde{\varphi} + \Delta\tilde{\Phi})$. Integrating (B.21) gives:

$$\Gamma = \delta^{\dots l}_{\dots l'} \partial_l \partial_{l'} \Phi + \mathbf{U}, \tag{B.22}$$

where $\Phi(\|y\|)$ is a spherically invariant function such that $\Delta\Phi = \varphi$. $\mathbf{U}(\mathbf{y})$ is a *harmonic* tensor such that $\Delta\mathbf{U} = 0$, which satisfies also (B.1)–(B.3). If Γ vanishes at infinity, (for $n > 2$), then $\mathbf{U} \equiv 0$. It is sufficient to consider a tensor $\mathbf{U}$ independent of

the first term of (B.22). Then $\mathbf{U}$ vanishes at infinity, and being harmonic, vanishes everywhere. Then for $2r+1>n$ (and $n>2$) we obtain the form of Γ

$$\Gamma = \delta^{\cdots l}_{\cdots l'} \partial_l \partial_{l'} \Phi , \tag{B.23}$$

which achieves the proof of Lemma (3.6) for $2r+1>n$, $n>2$. Q.E.D.

For $n=1,2$, Lemma (3.6) is also true. For $n=1$, $r=0$ and for $r=0$, Γ is a scalar function of $\|y\|$, in agreement with (B.23). For $n=2$, $r=0,1$. For $r=1$, $\mathbf{\Gamma}$ is a 2 indices tensor and has been constructed directly in [8] in the form (3.6). This, together with (B.16a) achieves the proof of Lemma (3.6) for tensor $\mathbf{\Gamma}$ (3.2). Q.E.D.

In the absence of boundary conditions, one can show that $\mathbf{U}$ is necessarily a tensor *linear* in $\mathbf{y}$. Owing to the first results of this appendix, a typical term of $U^{i_1 \cdots i_r}_{j_1 \cdots j_r}$ satisfying (B.1) and (B.2) depends on $\mathbf{y}$ in one of the following ways (apart from *numerical* tensors in factor)

$$\begin{gathered} \varphi_1(1); \quad \partial_{i_a}\partial_{j_b}\varphi_2(2); \quad \varepsilon^{l\cdots}\partial_l\varphi_3(3); \quad \varepsilon^{l\cdots}\partial_l\partial_{i_a}\varphi_4(4); \\ \varepsilon^{l\cdots}\partial_l\partial_{j_b}\varphi_5(5); \quad \varepsilon^{l\cdots}\partial_l\partial_{i_a}\partial_{j_b}\varphi_6(6). \end{gathered} \tag{B.24}$$

Then $\Delta \mathbf{U}=0$ gives

$$\begin{gathered} \Delta\varphi_1 = 0; \quad \alpha = 2,4,5 \quad \forall i,j \quad \partial_i\partial_j(\Delta\varphi_\alpha)=0; \\ \forall l \partial_l(\Delta\varphi_3)=0; \quad \forall i,j,l \quad \partial_l\partial_i\partial_j(\Delta\varphi_6)=0. \end{gathered}$$

Spherically invariant functions $f(\|y\|)$ such that $\partial_i f=0$ or $\partial_i\partial_j f=0$ or $\partial_i\partial_j\partial_l f=0$, are necessarily *constant*. Therefore $\forall\alpha=1,\ldots,6$; $\Delta\varphi_\alpha = C_\alpha (C_1=0)$, C_α being constant. By integrating: $\varphi_\alpha = \dfrac{C_\alpha}{2n}\|y\|^2 + C'_\alpha (C_1=0)$, and thus: $\partial_i\varphi_\alpha = \dfrac{C_\alpha}{n} y_i$, $\partial_i\partial_j\varphi_\alpha = \dfrac{C_\alpha}{n}\delta_{ij}$. This, inserted into (B.24), gives that all terms of (B.24) are *constant*, excepted (3) which reads $C_3\varepsilon^{l\cdots}y_l$. Therefore $\mathbf{U}$ has the linear form $\mathbf{U}_1 + \mathbf{U}_2\cdot\mathbf{y}$, where $\mathbf{U}_1$ and $\mathbf{U}_2$ are constant tensors. This achieves the proof of the lemma in the form (B.4). Q.E.D.

Here again, the fact that $\mathbf{\Gamma}$ (3.2) vanishes at infinity (for $n>2$), gives $\mathbf{U}\equiv 0$ and (3.6) follows.

Appendix C

Multiplication of Tensors $\boldsymbol{\varepsilon}$ *and* $\boldsymbol{\delta}$

Let us prove Eqs. (3.9)–(3.12). Definition (2.11) gives for (3.9)

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{sr}(\mathbf{x})\cdot\boldsymbol{\varepsilon}_{rs}(\mathbf{y}) = \frac{1}{s!r!} x_l y_{l'} \varepsilon^{l i_1 \cdots i_r j_1 \cdots j_s} \varepsilon^{l' j'_1 \cdots j'_s i_1 \cdots i_r}. \tag{C.1}$$

We then insert in (C.1) the general identity [14]

$$\varepsilon^{l i_1 \cdots i_r j_1 \cdots j_s} \varepsilon^{l' i'_1 \cdots i'_r j'_1 \cdots j'_s} = \delta^{l i_1 \cdots i_r j_1 \cdots j_s}_{l' i'_1 \cdots i'_r j'_1 \cdots j'_s}. \tag{C.2}$$

Permuting indices i and j in (C.1) and summing over indices i gives then

$$(-1)^{rs}\frac{1}{s!} x_l y_{l'} \delta^{l j_1 \cdots j_s}_{l' j'_1 \cdots j'_s} \equiv (-1)^{rs}\boldsymbol{\delta}_{ss}(\mathbf{x}\otimes\mathbf{y}). \quad \text{Q.E.D}$$

Equation (3.10) reads, with Definitions (2.11) and (3.7):

$$\varepsilon_{sr}(\mathbf{x})\cdot\delta_{rr}(\mathbf{y}\otimes\mathbf{x})=\frac{1}{s!r!}\,x_l\varepsilon^{li_1\dots i_r j_1\dots j_s}y_m x_{m'}\delta^{mi_1\dots i_r}_{m'i_1\dots i_r}. \tag{C.3}$$

We then use the expansion with respect to m'

$$\delta^{mi_1\dots i_r}_{m'i_1\dots i_r}=\delta^{m}_{m'}\delta^{i_1\dots i_r}_{i_1\dots i_r}-\delta^{i_1}_{m'}\delta^{mi_2\dots i_r}_{i_1\dots i_r}+\dots. \tag{C.4}$$

The second term of (C.4) (and the following ones) gives a contribution in (C.3)

$$x_l x_{i_1}\varepsilon^{li_1\cdots}=0.$$

Inserting only the first term of (C.4) into (C.3) and summing over the r indices i gives

$$(\mathbf{x}\cdot\mathbf{y})\frac{1}{s!}\,x_l\varepsilon^{li_1\dots i_r j_1\dots j_s}\equiv(\mathbf{x}\cdot\mathbf{y})\boldsymbol{\varepsilon}_{sr}(\mathbf{x}).\quad\text{Q.E.D.}$$

Equation (3.11) is proven in the same way. For Eq. (3.12), we have by definition

$$\boldsymbol{\delta}_{rr}(\mathbf{x}\otimes\mathbf{y})\cdot\boldsymbol{\delta}_{rr}(\mathbf{x}\otimes\mathbf{y})=\frac{1}{(r!)^2}\,x_l y_{l'}x_m y_{m'}\delta^{lj_1\cdots j_r}_{l'i_1\dots i_r}\delta^{mi_1\dots i_r}_{m'i_1\dots i_r}, \tag{C.5}$$

and we use expansion (C.4) for the second δ. The second term of (C.4) (and the following ones) gives in (C.5) a vanishing factor of the type

$$y_{l'}y_{i_1}\delta^{\cdots}_{l'i_1\dots}=0.$$

Thus, keeping only the first term of (C.4) in (C.5) and summing over the indices i finally gives:

$$(\mathbf{x}\cdot\mathbf{y})\frac{1}{r!}\,x_l y_{l'}\delta^{lj_1\cdots j_r}_{l'i_1\dots i_r}\equiv(\mathbf{x}\cdot\mathbf{y})\boldsymbol{\delta}_{rr}(\mathbf{x}\otimes\mathbf{y}).\quad\text{Q.E.D.}$$

Appendix D

Formulae with Chords of Constant Length

Proof of Eq. (4.18) *for* $\mathscr{A}$. We start from (4.6):

$$\mathscr{A}(\varrho)=\frac{1}{r!}\,\varrho^{-r}\int\theta(d\mathscr{F}_r\cdot d\mathscr{F}'_r). \tag{D.1}$$

Consider the exterior form:

$$\omega=\theta(\varrho-\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)(f-f')_{j_1}(df_{j_2}\wedge\dots\wedge df_{j_r}).$$

Its exterior derivative $d_f\omega$ is

$$d_f\omega=\theta\,d\mathscr{F}_r|_{j_1\dots j_r}-(f-f')_{j_1}\delta(\varrho-\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)(\hat{f}\hat{f}'\cdot d\mathscr{F}_r|_{j_2\dots j_r}).$$

Therefore, we have

$$\int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}}\theta(d\mathscr{F}_r\cdot d\mathscr{F}'_r)=\int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}}d_f\omega\cdot d\mathscr{F}'_r+\int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}}\varrho\delta(\dots)\mathrm{tr}[(\hat{f}\hat{f}'\cdot d\mathscr{F}_r)\otimes(\hat{f}\hat{f}'\cdot d\mathscr{F}'_r)]. \tag{D.2}$$

The first term vanishes because of Stoke's theorem (3.5), and (D.2) inserted into (D.1) gives (4.18). Q.E.D.

Proof of Eq. (4.19) *for* $\mathscr{B}$. We start from Eq. (4.7) and consider the exterior form

$$\omega = \det(H, d\mathscr{F}_r, d\mathscr{F}_r'), \tag{D.3}$$

where

$$H \equiv -\theta(\|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|-\varrho)\nabla_f \|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|^{-(n-2)}. \tag{D.4}$$

Then

$$\mathscr{B} = \delta_{2r+1,n}(n-2)^{-1}(r!)^2 \varrho^{\mathfrak{f}} \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} \omega. \tag{D.5}$$

Stoke's theorem gives:

$$\int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} \omega = \int_{\mathscr{S}(\mathscr{C})\times\mathscr{C}} d_f\omega. \tag{D.6}$$

Then the coboundary form $d_f\omega$ reads [use Eq. (A.6) of Appendix A]:

$$d_f\omega = \frac{1}{r+1}(\mathrm{div}_f H)\det(d\mathscr{F}_{r+1}, d\mathscr{F}_r') + d_{f'}\omega'. \tag{D.7}$$

The second term of (D.7) gives no contribution to (D.6). Furthermore $\mathrm{div} H$ can be calculated easily with Eq. (3.25) and reads

$$\mathrm{div} H = (n-2)\delta(\varrho - \|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|)\varrho^{-(n-1)}. \tag{D.8}$$

Inserting (D.6)–(D.8) into (D.5) then gives Eq. (4.19). Q.E.D.

Appendix E

Functions $\mathscr{A}[p]$ *and* $\mathscr{B}[p]$

We perform the ϱ integrals in Eq. (5.7). Substituting (4.6) into (5.7a), we have

$$\mathscr{A}[p] = (r!)^{-1} \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} a[p]\,(d\mathscr{F}_r \cdot d\mathscr{F}_r'),$$

where $a[p] = -\dfrac{d}{dp}\displaystyle\int_0^\infty d\varrho\, \varrho^{-1}\theta(\varrho-\zeta)Q_n(p\varrho)$ and $\zeta \equiv \|\mathbf{f}-\mathbf{f}'\|$. Changing the integration variable ϱ into $x = p\varrho$, we find $a[p] = p^{-1}Q_n(p\zeta)$. Using the angular average (5.5), we find Eq. (5.22), while using Bessel functions (5.9), we get Eq. (5.23).

In the same way, substitution of (4.7) into (5.7b) gives for $\mathscr{B}[p]$:

$$\mathscr{B}[p] = \delta_{2r+1,n}(r!)^{-2} \int_{\mathscr{C}\times\mathscr{C}} b[p]\det(\mathbf{f}-\mathbf{f}', d\mathscr{F}_r, d\mathscr{F}_r'),$$

where $b[p] \equiv \zeta^{-n}\displaystyle\int_0^\infty d\varrho\,\theta(\zeta-\varrho)\varrho^{n-1}Q_n(p\varrho)$. For computing $b[p]$, we use (5.9) for Q_n and the identity [20]

$$x^{n/2}J_{\frac{n}{2}-1}(x) = \frac{d}{dx}[x^{n/2}J_{n/2}(x)].$$

Integrating by parts in $b[p]$ finally gives

$$b[p]=(2\pi p\zeta)^{-n/2}J_{n/2}(p\zeta),$$

and this yields Eq. (5.24) for $\mathscr{B}[p]$.

Appendix F

Large p Limit of $\mathscr{A}[p]$

$\mathscr{A}[p]$ can be written [Eqs. (5.7a) and (5.9)], with $x=p\varrho$

$$\mathscr{A}[p]=\frac{(2\pi)^{n/2}}{S_{n-1}}\left(-\frac{d}{dp}\right)p^{-r}\int_0^\infty dx\,x^{r-n/2}J_{\frac{n}{2}-1}(x)\mathscr{A}(x/p). \tag{F.1}$$

We use the identity

$$\left(-\frac{d}{xdx}\right)^q\frac{J_{\nu-q}(x)}{x^{\nu-q}}=\frac{J_\nu(x)}{x^\nu} \tag{F.2}$$

valid for integer q. Inserting (F.2) for $q-1$ into (F.1), we get

$$\mathscr{A}[p]=\frac{(2\pi)^{n/2}}{S_{n-1}}(-1)^q p\left(\frac{d}{pdp}\right)^q p^{2q-2-r}\int_0^\infty dx\,x^{r-\frac{n}{2}+1-q}J_{\frac{n}{2}-q}(x)\mathscr{A}(x/p). \tag{F.3}$$

If the integral

$$\kappa=\int_0^\infty dx\,x^\mu J_\nu(x)\begin{cases}\mu=r+1-\dfrac{n}{2}-q\\ \nu=\dfrac{n}{2}-q\end{cases}, \tag{F.4}$$

is convergent, then $\mathscr{A}(x/p)$ can be replaced for large p by $\mathscr{A}(0)$ in (F.3). Here κ converges and is equal to [20]

$$\kappa=2^\mu\frac{\Gamma[(1+\nu+\mu)/2]}{\Gamma[(1+\nu-\mu)/2]} \tag{F.5}$$

for

$$-(\nu+1)<\mu<\tfrac{1}{2}. \tag{F.6}$$

(F.6) applied to (F.4) gives the condition

$$r-(n-1)/2<q<(r+2)/2. \tag{F.7}$$

The difference between the two bounds in (F.7) is equal to $1+(n-r-1)/2>1$ and thus the integer q does exist. Therefore integral κ converges. On the contrary, for $q=1$, which corresponds to the initial form (F.1), $\mu=r-n/2$ does not necessarily satisfy (F.6). Inserting (F.4) and (F.5) into (F.3) finally gives the asymptotic behaviour:

$$\mathscr{A}[p]\underset{p\to\infty}{\approx}\frac{(2\pi)^{n/2}}{S_{n-1}}\mathscr{A}(0)\frac{1}{p^{r+1}}\frac{2^{r+1-n/2}\Gamma\left(\frac{r}{2}+1\right)}{\Gamma[(n-r)/2]},$$

where, of course, terms involving the auxiliary q have automatically cancelled each other. One must notice that this does not hold for $r=0$ because (F.7) gives then $q<1$, and we used (F.2) for $q-1$ which must be a positive integer.

Acknowledgements. I am thankful to M. Gaudin and G. Mahoux for helpful discussions, and to J. des Cloizeaux for a critical reading of the manuscript.

References

1. See for instance: Brézin, E., Gervais, J.L. (eds.) Nonperturbative aspects in quantum field theory. Phys. Rep. **49**, 2 (1979)
2. Edwards, S.F.: J. Phys. A **1**, 15 (1968);
   Brereton, M.G., Shah, S.: J. Phys. A **13**, 2751 (1980);
   Des Cloizeaux, J.: J. Phys. (Paris) Lett. **42**, 433 (1981)
3. Gauss, K.F.: Complete works, Vol. 5. Königliche Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, 1867, p. 605
4. Alexandroff, P., Hopf, H.: Topologie. I. Berlin: Springer 1935
5. Maxwell, J.C.: A treatise on electricity and magnetism. 3. ed., Vol. 2. Clarendon Press 1981; reprinted by Dover Publications, New York 1954, p. 43
6. Pohl, W.F.: International symposium in honour of N.H. Kuiper, Utrecht 1980. In: Lecture Notes in Mathematics. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1981
7. Des Cloizeaux, J., Ball, R.: Commun. Math. Phys. **80**, 543 (1981)
8. Duplantier, B.: Commun. Math. Phys. **82**, 41–68 (1981)
9. See for instance Huang, K.: Statistical mechanics. New York: Wiley 1963
10. Duplantier, B.: C.R. Acad. Sci. Math. Paris, t. 293, Série I, 693 (1981)
11. Choquet-Bruhat, Y., De Witt-Morette, C., Dillard-Bleick, M.: Analysis, manifolds, and physics. Amsterdam: North-Holland 1977
    Loomis, L.H., Sternberg, S.: Advanced calculus. Reading Mass.: Addison-Wesley 1968
12. Weyl, H.: The classical groups. Princeton, New Jersey: Princeton University Press 1946, Theorem (2.9A), p. 53
13. Neumann, F.: Abhandl. Preuss. Akad. 1845, reprinted in Ostwald's Klassiker No. 10; see also Sommerfeld, A.: Electrodynamics. New York: Academic Press 1952, p. 105
14. Lovelock, D., Rund, H.: Tensors, differential forms, and variational principles. New York: Wiley 1975
15. Schwartz: L.: Méthodes mathématiques pour les sciences physiques. Paris: Hermann 1961
16. Kellogg, O.D.: Foundations of potential theory. Berlin: Springer 1967;
    Loomis, L.H., Sternberg, S.: Loc. cit.
17. Pohl, W.F.: J. Math. Mech. **17**, 975 (1968)
18. Banchoff, T.: Ind. Univ. Math. J. **25**, 1171 (1976)
19. Gradshteyn, I.S., Ryzhik, I.M.: Table of integrals, series and products. 4. ed. New York: Academic Press 1980, p. 403, Eq. (21)
20. Gradshteyn, I.S., Ryzhik, I.M.: Loc. cit.

Communicated by A. Jaffe

Received November 27, 1981